

THESES

présentées à l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES
par

Bernard WEBER
Ingénieur des Industries Chimiques
Licencié ès-Sciences
Attaché de Recherche au CNRS

PREMIERE THESE

ETUDE DES INTERACTIONS DE L'OXYGENE SOUS BASSE PRESSION
AVEC LES METAUX DE TRANSITION A HAUTE TEMPERATURE
CAS DU PLATINE ET DU RHENIUM

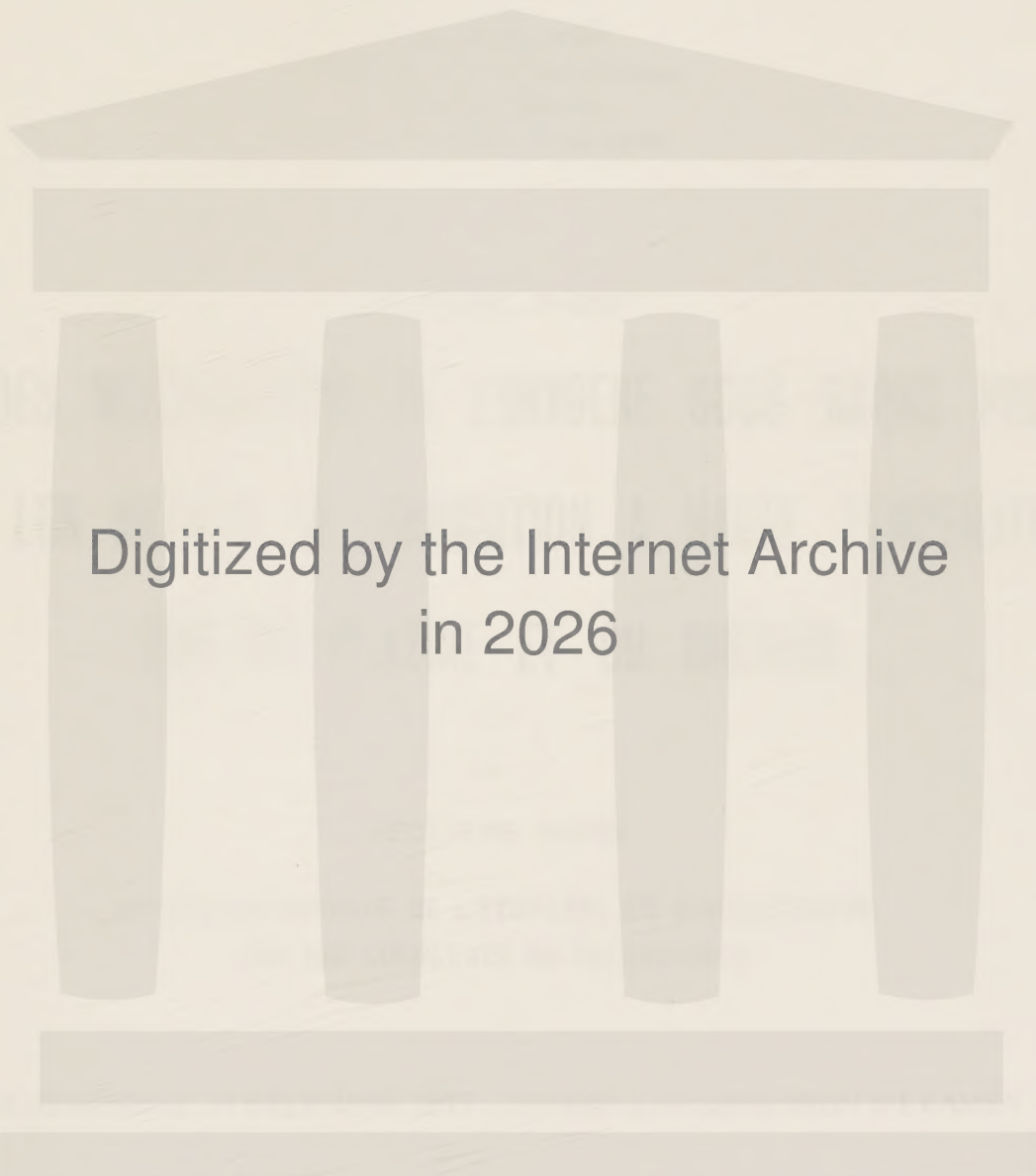
DEUXIEME THESE

OXYDATION DIRECTE DE L'ETHYLENE EN ACETALDEHYDE
PAR LES COMPLEXES DU PALLADIUM II

SOUTENUES LE 17 DECEMBRE 1971 , DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

MM.	X.	DUVAL	Président
	P.	LE GOFF	Examineurs
	A.	CASSUTO	
	D.A.	DEGRAS	Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551928_0017

THESES

présentées à l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES
par

Bernard WEBER

Ingénieur des Industries Chimiques
Licencié ès-Sciences
Attaché de Recherche au CNRS

PREMIERE THESE

ETUDE DES INTERACTIONS DE L'OXYGENE SOUS BASSE PRESSION
AVEC LES METAUX DE TRANSITION A HAUTE TEMPERATURE
CAS DU PLATINE ET DU RHENIUM

DEUXIEME THESE

OXYDATION DIRECTE DE L'ETHYLENE EN ACETALDEHYDE
PAR LES COMPLEXES DU PALLADIUM II

SOUTENUES LE 17 DECEMBRE 1971 , DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

MM.	X.	DUVAL	Président
	P.	LE GOFF	Examineurs
	A.	CASSUTO	
	D.A.	DEGRAS	Invité

THÈSE

présentée à l'Université de Liège
pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

par
Gérard WEBER
Ingénieur des Industries Chimiques
Université de Liège

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DES INTERACTIONS DE L'OXYGÈNE SOUS BASSE PRESSION AVEC LES MÉTAUX DE TRANSITION À HAUTE TEMPÉRATURE CAS DU PLATINE ET DU RHÉNIUM



DEUXIÈME THÈSE

OXIDATION DIRECTE DE L'ETHYLENE ET RÉGÉNÉRATION
PAR LES COMPLEXES DE RUTHÈNIUM II

SOUTENUE LE 13 DÉCEMBRE 1971, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

jury

MM.	X.	THUAL	Président
P.	LE GOFF		
A.	CASATO		Examinateur
D.A.	DEGRAS		Interne

A la mémoire de mon Père

A ma Mère et à mes Beaux-Parents

A toute ma famille

A ma Femme

A Monsieur CASSUTO

Sous-Directeur du Centre de
Cinétique Physique et Chimique

Hommage respectueux

AVANT-PROPOS

La présente thèse a été préparée au Centre de Cinétique Physique et Chimique de Nancy sous la direction de Monsieur CASSUTO, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail et pour les encouragements précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer. En cette circonstance je tiens à le remercier sincèrement pour la formation que j'ai pu acquérir sous sa bienveillante autorité.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur LE GOFF, Directeur du Centre de Cinétique Physique et Chimique pour la confiance qu'il a bien voulu me témoigner depuis qu'il m'a accueilli dans ses laboratoires. C'est pour moi un honneur de le voir siéger dans mon Jury d'examen.

Je remercie très respectueusement Monsieur le Professeur DUVAL qui a accepté la présidence de ce Jury.

Je suis reconnaissant à Monsieur DEGRAS, Chef de la Section d'Etude des Interactions Gaz-Solide du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Professeur Associé de Physique à la Faculté des Sciences d'Orsay, qui a accepté de parrainer mes travaux et a bien voulu se déplacer jusqu'à Nancy pour juger ma thèse.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur PENTENERO, Maître Assistant à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, qui par ses conseils judicieux, m'a fait profiter pleinement de sa grande expérience.

J'adresse ma reconnaissance à l'ensemble du personnel technique du Centre pour la collaboration efficace qui m'a été apportée dans mes recherches et en particulier à Messieurs BIGEARD, SCHEREFFER et LOUIS pour la partie mécanique, à Messieurs MICHEL et ANTOINE pour les parties électrique et électronique, à Monsieur PHILLIPART pour le travail de verrerie et à Madame FRANCOIS pour la frappe de ce mémoire.

Enfin, je salue tout particulièrement mes collègues de Laboratoire, Messieurs DUCROS, EHRHARDT, FUSY, LINTZ et WACH avec lesquels j'ai pu m'entretenir amicalement et efficacement des difficultés rencontrées tout au long de mes travaux.

ETUDE DES INTERACTIONS DE L'OXYGENE SOUS BASSE PRESSION

AVEC LES METAUX DE TRANSITION A HAUTE TEMPERATURE

CAS DU PLATINE ET DU RHENIUM

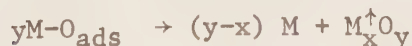
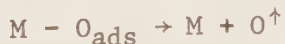
RESUME

Nous avons étudié les interactions de l'oxygène avec le platine et le rhénium à haute température ($> 1300^{\circ}\text{K}$) et sous basse pression (de 10^{-4} à 10^{-8} torr) avec des appareils à ultra vide. L'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse a nécessité la construction d'un appareil dans lequel la source ouverte du spectromètre de masse est en vision directe de l'échantillon métallique étudié de manière à observer tous les produits de réaction y compris l'oxygène atomique et les oxydes volatils.

Quand le degré de recouvrement de la surface en oxygène est faible, c'est à dire aux plus hautes températures et aux plus basses pressions auxquelles nous ayons travaillé, on observe dans les deux cas (platine et rhénium) une réaction d'atomisation de l'oxygène. Quand le degré de recouvrement augmente, c'est à dire quand la pression augmente ou quand la température diminue, la désorption d'oxygène atomique est progressivement remplacée par une désorption d'oxygène moléculaire dans le cas du platine et par une désorption de trioxyde ReO_3 dans le cas du rhénium.

Des mesures de vitesse d'adsorption à la température ambiante, de vitesse de désorption ("désorption éclair"), de variation du courant d'émission électronique, associées à des mesures de vitesse de réaction en régime dynamique stationnaire à haute température, nous ont permis de proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

Ce modèle repose sur une adsorption dissociative de l'oxygène suivie d'une désorption sous forme d'oxygène atomique, d'oxygène moléculaire ou d'oxydes.



Nous avons pu expliciter les différents paramètres cinétiques intervenant dans l'écriture des vitesses de ces différentes réactions et retrouver pour chaque cas particulier (nature du métal, domaine de température et de pression) les résultats observés expérimentalement.

Grâce au formalisme général ainsi établi, nous avons pu montrer que notre modèle était compatible, d'une part avec les résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs sur des métaux différents (W, Mo, Ta, Nb), et d'autre part, moyennant certaines hypothèses, avec un modèle proposé par STICKNEY. Celui-ci repose sur un état de quasi équilibre entre la surface et les produits de réaction. Notre modèle permet donc de préciser les hypothèses impliquées par celui de STICKNEY.

SOMMAIRE

PREMIERE PARTIE : INTRODUCTION

Chapitre I - Introduction générale	1
Chapitre II - Etude bibliographique et présentation de notre travail	5

DEUXIEME PARTIE : MONTAGES ET MESURES EXPERIMENTALES

Chapitre III - Montages expérimentaux	16
Chapitre IV - Principe des mesures expérimentales. Exploitation des résultats	29

TROISIEME PARTIE : INTERACTIONS OXYGENE-PLATINE

Chapitre V - Résultats expérimentaux	38
Chapitre VI - Interprétation	47

QUATRIEME PARTIE : INTERACTIONS OXYGENE-RHENIUM

Chapitre VII - Résultats expérimentaux	56
Chapitre VIII - Interprétation	71

CINQUIEME PARTIE : GENERALISATIONS ET CONCLUSIONS

Chapitre IX - Modèle général d'interactions oxygène sous basse pression. Métaux de transition à haute température	94
Chapitre X - Conclusions générales	114

<u>NOMENCLATURE</u>	117
---------------------	-----

PREMIERE PARTIE

INTRODUCTION

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

De nombreuses études ont été consacrées à l'interaction de l'oxygène avec les métaux de transition ou leurs composés. En effet, ces matériaux sont de plus en plus utilisés (pour leurs propriétés réfractaires, mécaniques, électroniques ou chimiques), bien souvent à haute température et en atmosphère oxydante. Les mécanismes d'interaction de l'oxygène avec ces métaux présentent donc non seulement un intérêt fondamental, mais aussi un intérêt pratique pour la prévision des phénomènes d'oxydation ou de corrosion.

Par ailleurs, ces mêmes métaux servent de catalyseurs pour l'oxydation des hydrocarbures. On peut ainsi former le mélange hydrogène-oxyde de carbone pour la synthèse de FISCHER et TROPSCH (1) ou obtenir des produits intermédiaires d'oxydation comme le formaldéhyde (2). En raison de la complexité de ces réactions (3,4), un mode d'approche fructueux peut consister en l'étude séparée des interactions de l'oxygène et des différentes familles d'hydrocarbures avec les métaux de transition. Un tel mode d'approche, analytique, devrait permettre, par une meilleure connaissance des réactions élémentaires, la compréhension ultérieure de réactions plus complexes et éventuellement leur prévision.

L'étude bibliographique révèle d'ailleurs que les réactions de l'oxygène seul avec les métaux de transition présentent une singulière complexité, en raison de l'apparition de multiples oxydes suivant le domaine de température et de pression. Si de nombreuses études ont été faites à des températures relativement basses (inférieures à 1000°C) et à des pressions élevées (10 à 1000 torr)^(5,6), il a fallu attendre ces dernières années, après les travaux de LANGMUIR sur le tungstène vers 1915 (7,8), pour voir se développer des recherches à plus haute température et plus basse pression. La raison en est d'une part la possibilité de contrôler et de mesurer des basses pressions dans le domaine de l'ultra-vide (9,10) (donc d'étudier la phase gazeuse dans de bonnes conditions) et d'autre part, l'apparition de techniques très puissantes comme la diffraction des électrons lents (11,12,13), la spectroscopie Auger (14), la microscopie de pointe électronique et ionique (15,16) qui permettent d'"observer" la surface du métal.

Or ce domaine de température (supérieure à 1000°C), et de pression (inférieure à 10^{-2} torr), présente le plus grand intérêt. En effet l'utilisation des très basses pressions, par l'élimination de toute réaction homogène et des processus de diffusion en phase gazeuse, conduit à l'observation directe des processus hétérogènes. Par ailleurs, les basses pressions associées à des températures élevées permettent d'assurer la propreté de la surface, et de bien observer les réactions produites sur le métal étudié et non sur des impuretés superficielles. La compréhension et la prévision du mécanisme intime des réactions deviennent alors envisageables.

Toutefois les résultats obtenus dans ces conditions restent divergents. Ceci sera confirmé par l'étude bibliographique. C'est pourquoi, participant aux travaux d'un laboratoire qui depuis fort longtemps, et plus particulièrement depuis 1965, étudie ces problèmes par divers moyens (potentiel de sortie, mesure de vitesses de consommation d'oxygène par spectrométrie de masse, réflexion spéculaire de faisceaux de gaz rare, mesure des vitesses d'adsorption sur film métallique, ...) nous avons repris cette étude sur deux métaux : le platine et le rhénium. Notre choix s'est porté sur ceux-ci pour des raisons de simplicité. En effet, l'étude bibliographique nous a montré que l'oxydation du platine était tout à fait négligeable dans nos conditions (17), ce qui limite les réactions possibles à la seule réaction d'atomisation de l'oxygène. Par ailleurs, des essais préliminaires nous ont montré que dans le cas du rhénium le seul produit d'oxydation formé en quantités importantes était ReO_3 (alors que cinq oxydes sont formés avec le tungstène (18)).

Par cette démarche progressive, nous avons pu déterminer les mécanismes réactionnels conduisant aux produits observés expérimentalement et vérifier que ces mécanismes sont encore valables pour d'autres métaux avec lesquels les réactions sont plus complexes.

Le plan de notre mémoire sera donc le suivant :

Dans la première partie, (à la suite de cette introduction), nous présenterons plus en détail notre travail, après une étude bibliographique permettant de mieux le situer.

L'étude du rhénium nous a obligé à introduire au laboratoire la technique de spectrométrie de masse "en vision directe" qui permet d'analyser tous les produits issus de l'échantillon métallique étudié, y compris les produits instables et condensables (oxygène atomique et oxydes). La description de cette technique, ainsi que d'autres déjà implantées au laboratoire, et que nous avons utilisées fera l'objet de la seconde partie.

La troisième et la quatrième partie seront consacrées à nos résultats concernant respectivement le platine et le rhénium.

Enfin, dans une dernière partie nous exposerons notre modèle d'interaction oxygène-métal de transition à haute température et basse pression, et nous l'appliquerons à d'autres résultats expérimentaux issus de la bibliographie.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 PRETTRE M., EICHNER C. et PERRIN M. - Trans. Far. Soc. 42, 335 (1946)
- 2 CAMPBELL J.R. - J. Soc. Chem. Ind. 93 T (1929)
- 3 MARGOLIS L.Ya. - Advances in Catalysis 14, 429 (1963)
- 4 BARNARD J.A. et MITCHELL D.S. - J. of Catalysis 12, 376 (1968)
- 5 KOFSTAD P. - High Temperature Oxidation of Metals (John Wiley et Sons, Inc., New-York, 1966)
- 6 BENARD J. - L'oxydation des métaux (Gauthier-Villars, Paris, 1962)
- 7 LANGMUIR I. - J. Amer. Chem. Soc. 35, 105 (1913)
- 8 LANGMUIR I. - J. Amer. Chem. Soc. 37, 1139 (1915)
- 9 TRENDELENBURG E.A. - L'ultra-vide (Gauthier-Villars, Paris, 1966)
- 10 CASSUTO A. et PAULMIER D. - Pompes et pièges pour l'ultra-vide, Techniques et applications de l'ultra-vide (Masson, Paris, 1969)
- 11 DUCROS R. - Thèse 2ème sujet (Nancy 1968)
- 12 LANDER J.J. - Progress in solid state Chemistry, Vol. 2 (Pergamon Press)
- 13 JACKSON A.G., HOOKER M.P., HAAS T.W., DOOLEY G.J. et GRANT J.T. - Aerospace Research Laboratories 69-0003 (1969)
- 14 PENTENERO A. - Catalysis Reviews 5 (2) 199 (1971)
- 15 EHRLICH G. - Advances in Catalysis 14, 255 (1963)
- 16 MULLER E.W. et TIEN TZOU TSONG - Field Ion Microscopy (American Elsevier Publishing Company Inc., 1969)
- 17 FRYBURG G.C. et PETRUS H.M. - J. Electrochemical Soc., 108, 496 (1961)
- 18 SCHISSEL P.O. et TRULSON O.C. - J. Chem. Phys. 43, 737 (1965)

CHAPITRE II

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET PRESENTATION DE NOTRE TRAVAIL

L'étude bibliographique faite ci-dessous ne présente que les résultats expérimentaux et les interprétations que les auteurs en donnent en mettant l'accent sur les points d'accord ou au contraire de désaccord entre eux. Une analyse critique globale, vu l'ampleur et le manque d'unité du sujet, alourdirait par trop cette partie du mémoire.

Cette analyse sera faite ultérieurement par comparaison avec nos propres résultats.

I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Elle nous révèle que, jusqu'à présent, l'intérêt s'est principalement porté sur le platine, sans doute à cause de sa grande utilisation industrielle comme catalyseur, et sur les métaux réfractaires, plus particulièrement le tungstène.

II - PLATINE

Nous présenterons successivement les résultats concernant l'adsorption et la désorption puis les réactions en régime dynamique stationnaire : atomisation et oxydation.

III - Adsorption-Désorption

Depuis LANGMUIR (1), de nombreux auteurs se sont intéressés à l'adsorption de l'oxygène sur le platine au moyen de techniques diverses : différence de potentiel de contact (2), susceptibilité magnétique (3), résistance électrique (4), microscopie de pointe (5), calorimétrie (6,7,8), échange isotopique (9), diffraction des électrons lents (10,11) et désorption éclair (12,13).

Les résultats sont souvent en contradiction sur les points suivants :

- La possibilité d'éliminer par chauffage la totalité de l'oxygène adsorbé (1,12,13).

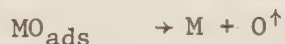
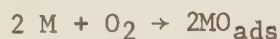
- Le nombre d'atomes sorbés (correspondant à une ou plusieurs couches) (2,8,9,12). Toutefois, les résultats récents montrent qu'on ne peut sorber qu'une seule couche. Les résultats anciens étaient obtenus sur du platine moins pur, et une partie de l'oxygène adsorbée peut dans ce cas diffuser à l'intérieur du solide.

- L'énergie d'adsorption (6,7,8,12) (les valeurs trouvées seront rassemblées sur la figure (V,6)).

112 - Atomisation

L'atomisation d'une molécule diatomique est l'un des processus hétérogènes les plus simples qui puissent être étudiés. Deux travaux précédents (14,15), concernent l'atomisation de l'oxygène sur le platine. Dans la première étude, les auteurs ont mesuré la décroissance de pression dans un réacteur fermé (pression $> 10^{-5}$ torr) dont les parois étaient recouvertes d'oxyde de molybdène partiellement réduit, et dans la seconde ils ont mesuré la consommation d'oxygène en régime dynamique stationnaire.

Leurs résultats sont en faveur d'un mécanisme analogue à celui de l'atomisation de l'hydrogène sur tungstène (16,17,18), proposé par BRENNAN (19) :

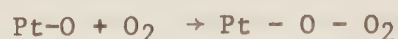
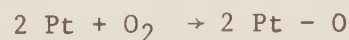


où M représente un site d'adsorption.

113 - Oxydation

L'existence de PtO_2 gazeux a été démontrée par différents auteurs (20,21,22,23,24,25). Dans ces travaux, on trouve également des données thermodynamiques sur la formation de $PtO_2(g)$. Récemment, NORMAN, STALEY et BELL (26) ont confirmé ces résultats, et ont montré également l'existence de $PtO(g)$ par une étude en cellule de Knudsen associée à un spectromètre de masse. Ils ont d'autre part, déterminé les enthalpies et les entropies de formation de ces deux oxydes.

L'étude cinétique de cette réaction a été menée par RIDEAL et WANSBROUGH-JONES (27) et plus récemment par FRYBURG et alii (28,29,30) qui proposent le mécanisme suivant :



Le rendement de choc d'oxydation reste extrêmement faible même à très haute température, et la vitesse d'oxydation est d'ordre 1 lorsque la diffusion de l'oxyde dans la phase gazeuse ne perturbe pas la réaction (30).

D'une manière générale, l'hypothèse d'une adsorption dissociative de l'oxygène sur le platine puis d'une désorption sous forme atomique ou moléculaire est confirmée par l'ensemble de ces résultats. Par ailleurs, l'oxydation du platine, en raison de sa faible vitesse, est totalement négligeable dans le domaine des faibles pressions.

Toutefois, on remarque que certaines questions restent posées ; elles concernent la structure et la nature de la couche adsorbée, sa composition, la vitesse d'adsorption de l'oxygène, et l'énergie d'activation de désorption.

12 - METAUX REFRACTAIRES

Avec ces métaux l'étude se complique notablement du fait de l'apparition d'oxydes volatils en quantités importantes, même sous faible pression d'oxygène. Le métal de loin le plus étudié est le tungstène ; mais, malgré les travaux de LANGMUIR vers 1915 (31,32), ce n'est que récemment (33,34), qu'une théorie cohérente de l'oxydation de ce métal a pu être élaborée. En effet, si dans le cas du platine il ne se forme qu'un produit, (l'oxygène atomique), dont on peut suivre la vitesse de formation en mesurant la vitesse de consommation d'oxygène, il n'en va pas de même dans le cas du tungstène où il se forme plusieurs produits simultanément. Les études n'ont alors progressé qu'à partir du moment où l'on a construit des appareils munis d'un spectromètre de masse, dont la source ouverte était "en vision directe" de l'échantillon métallique étudié, de manière à pouvoir suivre en continu et in situ la vitesse de formation de tous les produits de réaction. Dans ces conditions, on a pu mettre en évidence $(WO_3)_3$, $(WO_3)_2$, WO_3 et WO_2 (33), dont les vitesses de formation passent successivement par un maximum quand la température augmente, et l'oxygène atomique qui apparaît à très haute température. D'après SCHISSEL et TRULSON (33), l'ensemble de ces résultats est interprétable par adsorption dissociative de l'oxygène sur le tungstène puis réaction superficielle entraînant la désorption des divers produits observés, à la condition toutefois de faire intervenir deux catégories de sites d'adsorption. Différents auteurs ont tenté de mettre en évidence ces deux états par désorption éclair ou par bombardement électronique, mais les résultats sont contradictoires. Mc CARROLL (35), ainsi que PTUSHINSKII et CHUIKOV (36), ne mettent en évidence qu'un seul état alors que AGEEV et IONOV, de même que LINTZ et col. par une technique différente, en trouvent plusieurs (37,38,39,40). Notons que des expériences de désorption par bombardement électronique ont montré la présence de deux états (41,42), mais le second est moléculaire et ne se forme qu'à très fort degré de recouvrement (95%). Il ne peut donc correspondre au second état introduit par SCHISSEL et TRULSON (33). Par ailleurs, les expériences de désorption éclair n'ont

pas permis à l'heure actuelle de savoir si les oxydes désorbés lors du chauffage brutal du tungstène sont déjà formés à la température ambiante, ou se forment durant le chauffage (35,36,39). Devant ces difficultés un nombre croissant de chercheurs se sont orientés vers l'étude sur monocristaux, ce que permet l'utilisation de techniques nouvelles comme la diffraction des électrons lents et la spectroscopie Auger. Malgré tout, à l'heure actuelle, les résultats sont encore peu concordants. Une étude bibliographique complète a été faite par MUSKET (43) qui note dans sa conclusion "However, studies on the same orientation of monocrystalline samples have been shown to yield very different results".

L'étude du molybdène à haute température en régime dynamique stationnaire a donné des résultats comparables à ceux du tungstène (44). On observe les oxydes MoO_2 et MoO_3 dont les vitesses de formation passent par un maximum quand la température croît. A plus haute température, apparaît de l'oxygène atomique et en quantité moindre du monoxyde MoO .

Dans le cas du Rhénium STUDIER (45), a pu détecter les oxydes ReO_2 , ReO_3 , ReO_4 et Re_2O_7 . CASSUTO et MIHE (46) ainsi que HAMAMURA et TOMITA (47) ont montré que la vitesse d'oxydation passe par un maximum avec la température. Par ailleurs, CASSUTO, PENTENERO et LE GOFF (48), en étudiant la variation du degré de recouvrement par des mesures de courant d'émission électronique, ont montré qu'à très haute température la désorption d'oxygène de la surface se faisait sous forme d'oxygène atomique avec une énergie d'activation de 135 kcal/atome. Ceci est en accord avec la valeur de 127 kcal/atome trouvée d'une part par GREAVES et STICKNEY (49) également par des mesures de courant d'émission électronique et d'autre part par OLLIS, LINTZ, PENTENERO et CASSUTO (50) grâce à des mesures faisant appel à la réflexion d'un faisceau de gaz rare sur une surface de rhénium partiellement recouverte en oxygène. Mais ces expériences n'ont pas permis l'étude simultanée des vitesses d'oxydation et d'atmosphérisation. Ceci n'a été fait que récemment par ROVNER et alii (51), en utilisant une technique analogue à celle de SCHISSEL et TRULSON (33) pour le tungstène. ROVNER et alii (51) ont alors proposé un mécanisme réactionnel analogue à celui proposé par SCHISSEL et TRULSON (33) également pour le tungstène, c'est à dire faisant appel à deux états d'adsorption. Mais ces deux états n'ont pu être mis en évidence par OLLIS et alii (50) à l'aide de leur appareil à faisceau moléculaire alors que cela avait été fait dans le cas du tungstène (40).

Notons enfin que ROVNER et alii (51), ont étudié également d'autres métaux (Tantale, Niobium, Vanadium, Zirconium) sur lesquels, contrairement aux trois métaux précédents, c'est la vitesse d'oxydation qui est prépondérante, la vitesse d'atmosphérisation devenant négligeable.

On constate à la suite de cette étude que beaucoup de résultats expérimentaux sont contradictoires, ce qui conduit à un manque d'unité dans l'interprétation. Devant cette situation, BATTY et STICKNEY (52) ont proposé un modèle général d'interactions gaz-solide ne néces-

sitant pas la connaissance de l'état adsorbé. Pour ce faire, ils ont supposé que les différents produits désorbés de la surface métallique étaient entre eux dans les proportions de l'équilibre thermodynamique. A cette condition, on peut, moyennant la connaissance de la vitesse d'adsorption, calculer la vitesse de formation de tous les corps susceptibles de se désorber de la surface. Les auteurs ont vérifié la validité de ce modèle dans le cas des interactions de l'oxygène avec le tungstène et le molybdène. Toutefois, ce mode d'approche, bien que très puissant pour la prévision des réactions, par le fait même qu'il est indépendant du mécanisme réactionnel, ne permet pas de déterminer ce mécanisme. Aussi avons nous, quand à nous, repris cette étude d'un point de vue cinétique dans le but de déterminer un mécanisme réactionnel (oxygène-métal de transition) aussi général que possible.

2 - NOTRE TRAVAIL

D'une manière générale, l'étude bibliographique montre que les produits formés à haute température, lors de l'interaction de l'oxygène avec les métaux de transition, sont volatils. Ces produits, mis à part le métal lui-même qui peut se sublimer indépendamment de l'oxygène, sont de deux natures : d'une part de l'oxygène atomique ou moléculaire, (qui s'est donc simplement accommodé lors de son adsorption dissociative ou non), et d'autre part des oxydes. Nous avons donc procédé à des mesures de vitesse de formation de ces différents produits, en régime dynamique stationnaire (53) ; mais, sauf dans les cas simples, on constate que cette mesure est insuffisante pour accéder au mécanisme intime des réactions et pour déterminer les paramètres cinétiques des différents processus élémentaires.

En effet, les questions posées sont multiples :

- la formation de ces différents produits ne fait-elle intervenir que de l'oxygène préalablement chimisorbé sur la surface ou également de l'oxygène de la phase gazeuse ?

- l'adsorption est-elle dissociative ?

- est-elle activée ?

- fait-elle intervenir plusieurs états énergétiques d'adsorption ou plusieurs "couches" ?

- les réactions d'oxydation se font-elles sur toute la surface ou sur certains sites uniquement ?

- enfin, quel lien existe-t-il entre les différents processus élémentaires et le mécanisme global d'interaction oxygène-métal ?

Il est donc nécessaire de pouvoir restreindre le problème en isolant certains processus élémentaires par des artifices expérimentaux quand cela est possible.

Il en est ainsi pour la réaction d'adsorption. On constate la plupart du temps qu'elle n'est pas activée contrairement à la réaction de désorption des différents produits. Dans ces conditions, il est possible de l'étudier seule au voisinage de la température ordinaire, (à condition que la surface ait été au préalable décontaminée par des traitements à haute température). Naturellement, cette réaction d'adsorption conduit à une saturation de la surface et donc à un dosage du nombre maximal de sites réactifs.

La surface étant peuplée en oxygène, (à saturation ou non), on peut, après avoir éliminé l'oxygène gazeux de l'enceinte, chauffer brutalement la surface de manière à étudier la réaction de désorption seule. Cette technique, appelée "désorption éclair" ou "désorption thermique pulsée" (53,54,55,56) s'est avérée particulièrement fructueuse car, à côté de l'identification des produits de désorption, (qui peuvent être en partie différents de ceux obtenus en régime dynamique stationnaire à haute température), elle permet théoriquement de préciser la nature de l'oxygène chimisorbé (atomique, moléculaire ou éventuellement oxyde s'il y a eu réaction superficielle à la température ambiante) le nombre d'états d'adsorption et leur énergie.

Ainsi, dans notre travail, nous avons pu isoler directement certaines étapes élémentaires par ces méthodes. Puis, la combinaison de ces réactions élémentaires a permis de retrouver les résultats expérimentaux d'atomisation de l'oxygène ou d'oxydation du métal en régime dynamique stationnaire à haute température. Ceci a été fait d'une part avec le platine, en collaboration avec J. FUSY (du même laboratoire) pour les expériences de désorption éclair, et d'autre part avec le rhénium voisin du tungstène qui tend à devenir un produit de remplacement du platine en catalyse (53). Les résultats obtenus ont été ensuite appliqués avec succès à l'étude d'autres métaux.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 LANGMUIR I. - Trans. Far. Soc. 17, 607 (1921)
- 2 KALISH T.V. et BURSTEYN R.Kh. - Dokl. Akad. Nauk SSSR 81, 1093 (1951)
- 3 GRAY T.J. et Mc CAIN C.C. - Proc. Intern. Congr. Surface Activity,
2nd, London 2, 3 (1957)
- 4 PONEC V. - J. of Catalysis 6, 362 (1966)
- 5 MELMED A.J. - J. Appl. Phys. 36, 3691 (1965)
- 6 TAYLOR G.B., KISTIAKOWSKY G.B. et PERRY J.H. - J. Phys. Chem. 34, 779
(1930)
- 7 ASTON J.G. - J. Phys. Chem. 67, 2042 (1963)
- 8 BRENNAN D., HAYWARD D.O. et TRAPNELL B.M.W. - Proc. Roy. Soc. A 256,
81 (1960)
- 9 KHASIN A.V. et BORESKOV G.R. - Dokl. Akcad. Nauk SSSR 152, 1387 (1963)
- 10 TUCKER W.Jr - J. Appl. Phys. 35, 1897 (1964)
- 11 LYON H.B. et SOMORJAI G.A. - J. Chem. Phys. 46, 2539 (1967)
- 12 VANSELOW R. et SCHMIDT W.A. - Z. Naturf. Bd. 22a, 5, 717 (1967)
- 13 LINTZ H.G., PENTENERO A. et LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 59, 933 (1962)
- 14 BRENNAN D. et FLETCHER P.C. - Trans. Far. Soc. 56, 1662 (1960)
- 15 FABIAN D.J. et ROBERTSON A.J.B. - Proc. Roy. Soc. A 237, 1 (1956)
- 16 BRYCE G. - Proc. Cambridge Phil. Soc. 32, 648 (1936)
- 17 HICKMOTT T.W. - J. Chem. Phys. 32, 810 (1960)
- 18 BRENNAN D. et FLETCHER P.C. - Proc. Roy. Soc. A 250, 389 (1959)
- 19 BRENNAN D. - Advances in Catalysis 15, 1 (1964)
- 20 SCHÄFER H. et HEITLAND H.J. - Z. Anorg. Allgem. Chem. 304, 249 (1960)
- 21 HOLBORN L., HENNING F. et AUSTIN L. - Abhandl. Deut. Akad. Weiss. Ber-
lin, Kl. Math. Physik Tech. 4,
85 (1904)

- 22 SCHNEIDER V.A. et ESCH U. - Z. Elektrochem. 49, 55 (1943)
- 23 ELLIOTT G.R.B. - UCRL 1831 (1952)
- 24 SCHÄFER H. et TEBBEN A. - Z. Anorg. Allgem. Chem. 304, 317 (1960)
- 25 ALCOCK C.B. et HOOPER G.W. - Proc. Roy. Soc. A 254, 551 (1960)
- 26 NORMAN J.H., STALEY H.G. et BELL W.E. - J. Phys. Chem. 71, 3686 (1967)
- 27 RIDEAL E.K. et WANSBROUGH-JONES O.H. - Proc. Roy. Soc. A 123, 202 (1929)
- 28 FRYBURG G.C. et PETRUS H.M. - Inst. Env. Sci. Ann. Techn. Meeting Proc. (1960)
- 29 FRYBURG G.C. et PETRUS H.M. - J. Electrochem. Soc. 108, 496 (1961)
- 30 FRYBURG G.C. - Trans. Met. Soc. AIME 233, 1986 (1965)
- 31 LANGMUIR I. - J. Amer. Chem. Soc. 35, 105 (1913)
- 32 LANGMUIR I. - J. Amer. Chem. Soc. 37, 1139 (1915)
- 33 SCHISSEL P.O. et TRULSON O.C. - J. Chem. Phys. 43, 737 (1965)
- 34 WALSH P.N., QUETS J.M. et GRAFF R.A. - J. Chem. Phys. 46, 1144 (1967)
- 35 Mc CARROLL B. - J. Chem. Phys. 46, 863 (1967)
- 36 PTUSHINSKII Yu.G. et CHUIKOV B.A. - Surface Science 6, 42 (1967)
- 37 AGEEV V.N., IONOV N.I. et USTINOV Yu.K. - Sov. Phys. Tech. Phys. 9, 424 (1964)
- 38 AGEEV V.N. et IONOV N.I. - Sov. Phys. Tech. Phys. 10, 1614 (1966)
- 39 AGEEV V.N. et IONOV N.I. - Sov. Phys. Tech. Phys. 13, 950 (1969)
- 40 LINTZ H.G., PENTENERO A. et LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 67, 487 (1970)
- 41 MENZEL D. et GOMER R. - J. Chem. Phys. 41, 3311 (1964)
- 42 MADEY T.E. et YATES J.T.Jr - Surface Science 11, 327 (1968)
- 43 MUSKET R.G. - J. Less-Common Metals, 22, 175 (1970)
- 44 STEELE W.C. - Technical Report AFML-TR-65-343, Part III
- 45 STUDIER M.H. - J. Phys. Chem. 66, 189 (1962)
- 46 CASSUTO A. et MIHE J.P. - C.R. 266, 863 (1968)
- 47 HAMAMURA T. et TOMITA G. - Bull. Chem. Soc. Japan 40, 1066 (1967)
- 48 CASSUTO A., PENTENERO A. et LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 10, 1113 (1965)
- 49 GREAVES W. et STICKNEY R.E. - Surface Science 11, 395 (1968)
- 50 OLLIS D.F., LINTZ H.G., PENTENERO A. et CASSUTO A. - Surface Science, 26, 21 (1971)
- 51 ROVNER L.H., DROWART A., DEGREVE F. et DROWART J. - Final Report AF 61 (052) 700

- 52 BATTY J.C. et STICKNEY R.E. - J. Chem. Phys. 51, 4475 (1969)
- 53 EHRLICH G. - Advances in Catalysis 14, 255 (1963)
- 54 REDHEAD P. - Vacuum 12, 203 (1962)
- 55 CARTER G. - Vacuum 12, 245 (1962)
- 56 CONTOUR J.P. et PRUD'HOMME R. - Bull. Soc. Chim. Fr. 8, 2693 (1969)
- 57 CORRIGAN M.H., DAVENPORT W.H. et SPELMAN J.W. - A Bibliography on the
catalytic applications on rhenium
(1930-1967) Cleveland Refractory Me-
tals (1968)

DEUXIEME PARTIE

MONTAGES ET MESURES EXPERIMENTALES

RESUME

Nous avons utilisé trois appareils, équivalents dans leur principe. Ils comprennent un réacteur constitué par un ruban ou un filament métallique ; ce réacteur est enfermé dans une enceinte à ultravide reliée à un groupe de pompage, à un dispositif d'introduction de gaz, et à un spectromètre de masse.

Dans l'un d'entre eux, la source ouverte du spectromètre de masse est en vision directe de l'échantillon métallique, ce qui permet d'analyser les produits instables ou condensables (oxygène atomique, oxydes) issus de cet échantillon. Cet appareil est utilisé pour l'étude du rhénium.

Les deux autres appareils ne possèdent pas cette particularité géométrique ; ils ne permettent donc d'analyser que les gaz stables et non condensables. Ils diffèrent l'un de l'autre par la vitesse de pompage, qui est faible dans le premier (1,5 l/s) mais beaucoup plus importante dans le second (260 l/s). Le premier permet donc d'étudier des réactions lentes (adsorption) et le second des réactions très rapides (désorption éclair). Ces deux appareils sont utilisés pour l'étude du platine.

La mesure des vitesses de réaction, effectuée sur ces appareils, conduit à la détermination des paramètres cinétiques : rendement de choc, énergie d'activation, ordre, facteur de fréquence et à leur variation éventuelle avec le degré de recouvrement de la surface, la température ou la pression.

DEUXIEME PARTIE

MONTAGES ET MESURES EXPERIMENTALES

CHAPITRE III - MONTAGES EXPERIMENTAUX

- 1 - INTRODUCTION
 - 2 - MONTAGE AVEC SPECTROMETRE DE MASSE EN VISION DIRECTE DE L'ECHAN-
TILLON METALLIQUE
 - 21 - Groupe de pompage
 - 22 - Dispositif d'introduction de gaz
 - 23 - Réacteur
 - 24 - Spectromètre de masse
 - 3 - MONTAGES CLASSIQUES
 - 4 - PRODUITS UTILISES
 - 41 - Platine
 - 42 - Rhénium
 - 43 - Oxygène
 - 5 - MESURE DES TEMPERATURES
 - 51 - En régime dynamique stationnaire
 - 52 - En désorption éclair
 - 6 - MESURE DES COURANTS D'EMISSION ELECTRONIQUE
- BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE IV - PRINCIPE DES MESURES EXPERIMENTALES - EXPLOITATION DES RESULTATS

- 1 - GAZ ISOTROPE
 - 11 - Régime dynamique stationnaire
 - 12 - Régime transitoire - Désorption éclair
 - 13 - Régime transitoire - Exploitation des résultats
 - 2 - PARTICULES INSTABLES
 - Application à la désorption éclair
- BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE III

MONTAGES EXPERIMENTAUX

1 - INTRODUCTION

Nos expériences consistent à suivre au spectromètre de masse la vitesse de réaction Z , lorsqu'on fait réagir de l'oxygène sur un échantillon métallique. Il est non seulement nécessaire d'utiliser des métaux et de l'oxygène de pureté convenable mais aussi d'éviter la contamination de l'échantillon métallique, au cours d'une expérience, par les gaz de l'atmosphère résiduelle susceptible de venir s'y adsorber. On peut calculer cette vitesse d'adsorption en multipliant le nombre de choc des molécules gazeuses par unité de surface de l'échantillon et par unité de temps par un rendement de choc d'adsorption b , soit :

$$Z_{\text{ads}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT_g}} \cdot b$$

p étant la pression, m la masse moléculaire et T_g la température du gaz.

La pression maximale tolérable, de manière à ne pas dépasser un taux de contamination supérieur à 1 % (par exemple), est alors calculable. Pour un gaz de masse molaire 30 à la température ambiante, si on admet un rendement de choc égal à 0,25 ce qui est un cas fréquent, cette pression est donnée par :

$$p \text{ (torr)} < \frac{10^{-7}}{\tau}$$

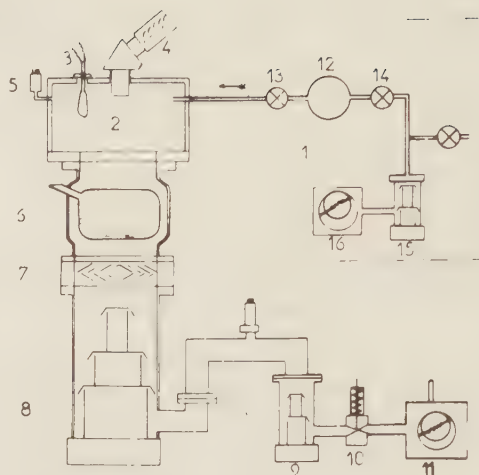
τ étant le temps de manipulation exprimé en secondes. Ceci nous impose de travailler en ultra-vide, c'est à dire à des pressions résiduelles au moins inférieures à 10^{-9} torr.

Les appareils que nous avons utilisés, équivalents dans leur principe (figure III,1) respectent cette condition. Ils comprennent un réacteur constitué par un ruban ou un filament métallique, (susceptible d'être chauffé par effet Joule), enfermé dans une enceinte à ultra-vide reliée à un groupe de pompage, à un dispositif d'introduction de gaz et à un spectromètre de masse.

Pour les expériences faites sur le rhénium avec lequel on

Figure III,1 - Principe des montages expérimentaux

- 1 - dispositif d'introduction de gaz
- 2 - enceinte à ultra-vide
- 3 - filament métallique
- 4 - SM spectromètre de masse
- 5 - JI jauge à ionisation
- 6 - piège à air liquide
- 7 - baffle à fréon
- 8-9 - pompes à diffusion
- 10 - vanne électromagnétique
- 11 - pompe à palettes
- 12 - volume étalonné
- 13-14 - vannes
- 15 - pompe à diffusion
- 16 - pompe à palettes



observe la formation concomitante de produits instables, (oxygène atomique), et condensables (oxydes), il nous faut utiliser un montage dans lequel la région d'ionisation de la source du spectromètre de masse est en vision directe de l'échantillon métallique, ceci afin de détecter et d'analyser tous les produits de réaction. Nous étudierons tout d'abord en détail ce montage que nous avons dû construire puis nous examinerons rapidement les montages classiques, c'est à dire ne possédant pas cette particularité géométrique, qui existaient au laboratoire et qui ont déjà été décrits (1,2,3). Nous utilisons ces derniers montages pour l'étude du platine, avec lequel il ne se forme qu'un produit instable (l'oxygène atomique) dont on peut mesurer la vitesse de formation par mesure de la vitesse de consommation d'oxygène moléculaire.

2 - MONTAGE AVEC SPECTROMETRE DE MASSE EN VISION DIRECTE DE L'ECHANTILLON METALLIQUE

21 - GROUPE DE POMPAGE (figure III,1)

Il comprend deux pompes à diffusion d'huile en série, 8 et 9 (LEYBOLD DO 2003 : vitesse de pompage 2000 l/s et EDWARDS E 02 : vitesse de pompage 150 l/s, huile DIFFELEN ULTRA LEYBOLD), reliées à une pompe à

palettes 11, (SAEMA 2025), dont elles peuvent être isolées par une vanne électromagnétique 10. Entre l'enceinte à vide et les pompes, se trouvent un baffle à fréon et un piège à air liquide 6&7, (constructeur VMDI), qui limitent la rétrodiffusion d'huile. Ce groupe assure une vitesse de pompage d'environ 360 l/s pour l'oxygène au niveau de l'enceinte à vide et permet d'atteindre des pressions résiduelles de l'ordre de 10^{-10} torr après étuvage à 300°C.

22 - DISPOSITIF D'INTRODUCTION DE GAZ (figure III,1)

Il comporte une ampoule de volume étalonné 12, munie d'une jauge Pirani, (LE BOEUF TPF 2), et comprise entre deux vannes 13 et 14. La première, (GRANVILLE PHILLIPS type C étuvable), fait communiquer le dispositif d'introduction de gaz avec l'enceinte à vide, la seconde (SOCOMECO) est reliée à un ballon d'oxygène et à un dispositif de pompage classique en pyrex composé d'un piège à air liquide, d'une pompe à diffusion 15 et d'une pompe à palettes 16.

23 - REACTEUR (figure III,2)

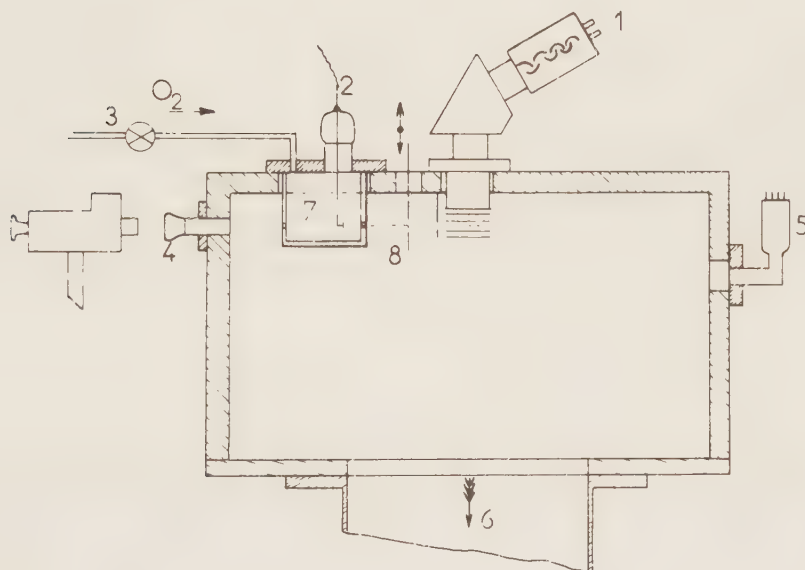


Figure III,2 - Enceinte à ultra-vide du montage en vision directe

1 - spectromètre de masse ; 2 - ruban métallique ; 3 - introduction de gaz ; 4 - hublot pour pyrométrie ; 5 - jauge à ionisation ; 6 - groupe de pompage ; 7 - chambre réactionnelle ; 8 - interrupteur de faisceau.

Le ruban réactionnel 2 de 60 mm de longueur peut être chauffé par effet Joule à l'aide d'une alimentation à courant continu stabilisé en intensité ou en tension (LAMBDA LK, 362 FM). Il réagit avec l'oxygène qui le frappe de manière isotrope. Une partie des produits de réaction traverse deux fentes situées en face du ruban, puis la région d'ionisation du spectromètre de masse, sans choc sur les parois de la source (pointillé sur la figure). Lorsqu'il s'agit de particules instables (oxygène atomique, radicaux libres, ...) ou condensables (oxydes), on forme ainsi un faisceau moléculaire car un choc sur les parois des fentes ou de l'enceinte à vide entraîne la disparition de l'espèce considérée par adsorption, recombinaison ou condensation.

Seule la partie frontale du ruban (1 cm) de température uniforme, est visible du spectromètre de masse. La distance entre le ruban et la région d'ionisation est de 3 cm. Un interrupteur mécanique de faisceau 8 permet de reconnaître les particules instables provenant du ruban des produits de réactions stables ou des gaz de l'atmosphère résiduelle.

La sensibilité du spectromètre de masse est telle qu'il est possible de mesurer des flux de particules émises par le ruban de l'ordre de $10^{12}/\text{cm}^2/\text{s}$. Si lors des expériences de désorption éclair, il est aisé d'obtenir ces flux grâce à la vitesse de montée en température ($10\,000^\circ\text{K/s}$) et au degré de recouvrement de la surface (10^{13} à 10^{15} atomes/ cm^2) il n'en va de même en régime dynamique stationnaire (en raison des faibles vitesses de réaction) qu'à condition d'utiliser des pressions isotropes d'oxygène (comprises entre 10^{-4} et 10^{-6} torr) trop élevées pour le bon fonctionnement du spectromètre de masse. L'introduction de gaz 3 faite dans une chambre réactionnelle 7 placée autour du ruban, assure alors un rapport de pression élevé (70 environ) entre la région du ruban réactionnel et la source du spectromètre de masse. Ceci est dû à la différence d'aire de la section efficace de pompage du groupe et des orifices de cette chambre réactionnelle. Ces orifices sont constitués d'une fente permettant le passage des produits de réaction et d'un trou pour le pyrométrage du filament 4.

24 - SPECTROMETRE DE MASSE

Nous utilisons un appareil à champ magnétique (VEECO type GA5). Les ions formés dans une chambre d'ionisation sont accélérés par un champ électrique et séparés suivant leur masse dans la zone du champ magnétique (angle de déviation 60°). Ils sont ensuite recueillis sur une multiplicatrice d'électrons (12 dynodes au cuivre-béryllium) qui transforme le courant ionique en courant électronique et l'amplifie. Le courant électronique est encore amplifié par un électromètre VEECO, puis enregistré (enregistreur SEFRAM GRAPHISPOT type GRVAC K). La constante de temps de l'ensemble est de l'ordre de la seconde ce qui ne peut convenir pour les expériences de désorption éclair. Dans ce cas le collecteur est relié à un amplificateur rapide à annulation de courant (KEITHLEY 417). Le courant amplifié est reçu par un enregistreur oscillographique (CEC 5-124) dont d'autres voies permettent l'enregistrement simultané de la température du filament étudié.

La sensibilité limite de ce spectromètre de masse est de 10^{-13} torr pour l'azote. L'échelle de masse va de 2 à 500 unités de masse atomique grâce à l'emploi d'un électroaimant qui nous permet en outre de faire un balayage en champ magnétique.

L'erreur sur la mesure des pressions est importante : de l'ordre de 20 %. De plus, elle s'accroît au cours du temps à cause de dérives de signal dues à l'électronique et sans doute aussi à cause des dépôts d'oxydes qui doivent modifier la répartition des potentiels à l'intérieur de la source. Les écarts peuvent atteindre 50 % en quelques semaines de manipulation. Il est donc nécessaire de contrôler les étalonnages très fréquemment. Mais pour la détermination des principaux paramètres cinétiques (en particulier les énergies d'activation), il suffit de déterminer des variations relatives de pression. Dans ces conditions, la précision est satisfaisante (de l'ordre de 2 à 3 %).

Nous avons apporté trois modifications à ce spectromètre de masse dans le but de détecter les particules instables et de mesurer sans inconvénients majeurs, au niveau du multiplicateur d'électrons, des pressions d'oxygène importante (10^{-6} torr).

241 - Ouverture de la chambre d'ionisation

La figure (III,3) indique schématiquement la structure de la chambre d'ionisation avant et après transformation. Le remplacement des parois latérales par des grilles de tungstène G de transparence 95 %, permet le passage d'un faisceau moléculaire à travers la source, sans collision avec les parois, et sans perte de sensibilité en fonctionnement normal (pression isotrope). Après transformation, nous avons pu analyser l'oxyde volatil ReO_3 de même que le rhénium métallique avec une limite de sensibilité de 10^{12} particules/cm²/s émises par le ruban.

242 - Modification du canon à électrons et du système de stabilisation

La stabilisation du courant électronique en émission totale, ajoutée à la mise au potentiel de la chambre d'ionisation de l'électrode de pincement E prévue par le constructeur pour une stabilisation par charge d'espace, entraîne une diminution de sensibilité (multipliée par 1/5 pour l'ion O_2^+), mais permet une mesure approchée des potentiels d'ionisation. La figure (III,4) représente les résultats obtenus par la méthode de LOSSING (4) par comparaison des courbes d'ionisation du xénon et du krypton*.

* On porte le rapport entre l'intensité du signal à un potentiel donné et cette intensité à saturation en fonction du potentiel. L'écart entre ces deux courbes donne la différence entre les potentiels d'ionisation du krypton et du xénon. Par cette méthode nous trouvons 2V la valeur réelle étant 1,87 V (5).

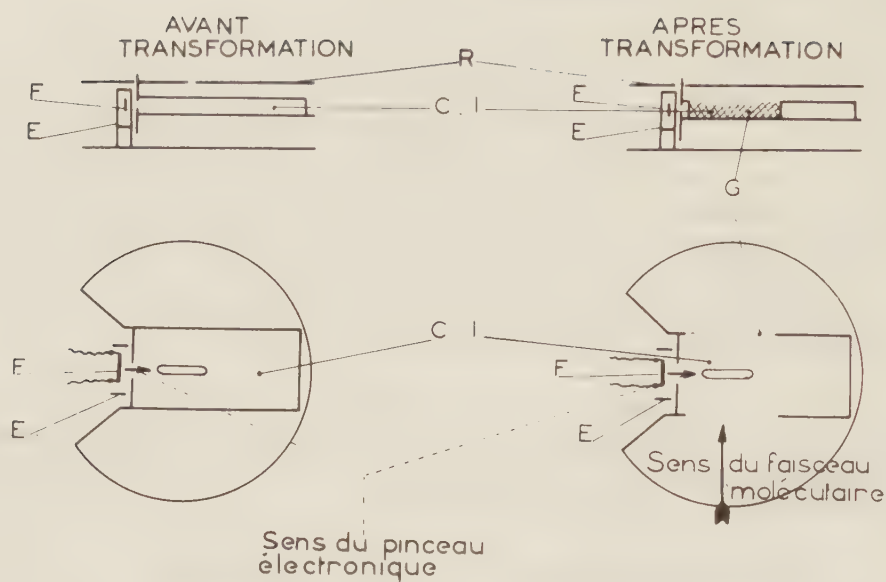
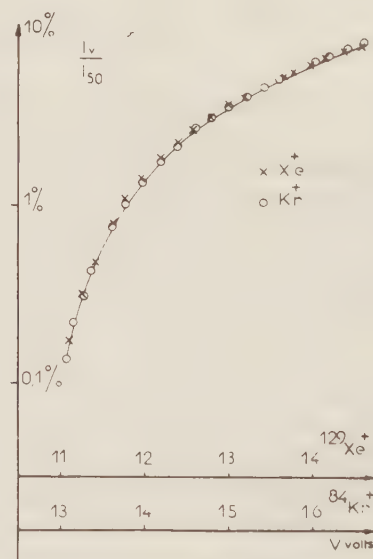


Figure III,3 - Schéma de la source du spectromètre de masse avant et après transformation

C.I. - chambre d'ionisation ; E - électrode de pincement ;
F - filament ; G - grille ; R - repousseur.

Figure III,4 - Courbes d'ionisation du xénon et du krypton
(méthode de LOSSING)



La précision du résultat est de 0,15 V malgré une décroissance lente des courants en fonction du potentiel et l'absence de champ magnétique de source.

243 - Mesure des pressions d'oxygène par adjonction d'un collecteur

Lorsque les ions O_2^+ tombent sur le multiplicateur, son gain change progressivement. Un courant d'ions de l'ordre de 10^{-11} ampère peut entraîner une multiplication de ce courant par trois en quelques minutes. Mais l'interruption du faisceau s'accompagne d'une désactivation progressive. Afin d'éviter les inconvénients d'un gain variable dans le temps, nous avons placé, parallèlement à la fente d'entrée du multiplicateur, un deuxième collecteur constitué par un filament de molybdène de 3/10 de mm de diamètre, relié à un amplificateur KEITHLEY 610 B. Le décalage entre les deux collecteurs correspond à un décalage d'une unité de masse au voisinage de la masse 32. La présence d'un deuxième collecteur ne perturbe pas le fonctionnement du multiplicateur. La mesure des courants reçus par les deux collecteurs pour un ion donné, donne une mesure du gain du multiplicateur pour cet ion. La mesure des pressions d'oxygène sur le deuxième collecteur n'entraîne aucune activation du multiplicateur. La résolution du spectromètre de masse reste inchangée lorsqu'il est associé au multiplicateur et égale à 85. Elle est de l'ordre de 50 sur le collecteur additionnel, sans doute en raison d'un léger défaut de parallélisme. La sortie du deuxième collecteur est aisée. Il suffit de la relier au passage additionnel prévu par le constructeur pour faire varier éventuellement la différence de potentiel entre les deux premières dynodes du multiplicateur lorsque la haute tension reste constante.

La figure (III,5) indique les résultats obtenus par enregistrement simultané des courants sur les deux collecteurs dans le cas d'une analyse de gaz résiduels.

3 - MONTAGES CLASSIQUES (figure III,1)

Dans le premier montage (A), le filament de 20 cm de longueur se trouve dans une ampoule en verre pyrex de 150 cm³ de volume. Celle-ci est reliée à un groupe de pompage (BALZERS PST 20 UHV) par l'intermédiaire de diaphragmes qui peuvent être déplacés sur un rodage plan, ce qui nous permet d'utiliser trois vitesses de pompage (1500 cm³/s, 500 cm³/s, 100 cm³/s). Ce groupe de pompage permet d'atteindre une pression limite inférieure à 10⁻⁹ torr dans l'ampoule après étuvage à 300°C. D'autre part, l'ampoule est reliée à un spectromètre de masse de faible encombrement (AEI, type MS 10) à une jauge à ionisation (VEECO type TG 75) et à un système d'introduction de gaz qui comprend une vanne à ultra-vide étuvable (GRANVILLE-PHILLIPS, type C), reliée à un ballon d'oxygène et à un groupe de pompage annexe.

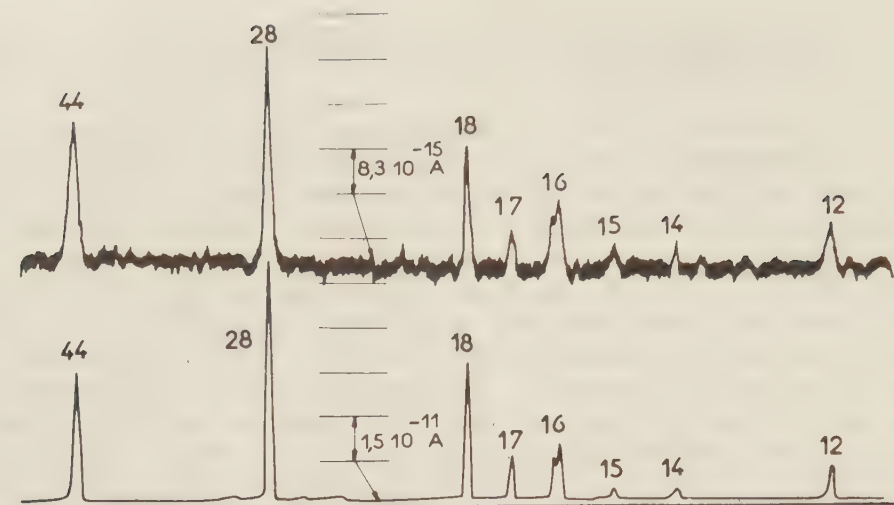


Figure III,5 - Spectres résiduels sur les deux collecteurs (pression résiduelle inférieure à 10^{-9} torr, haute tension du multiplicateur 1500 V) (échelle supérieure : collecteur additionnel (10^{-4} A/torr environ), échelle inférieure : multiplicateur)

La mesure des variations de pression en régime dynamique stationnaire, lorsque le filament est porté à des températures différentes, est facilitée par la vitesse de pompage du groupe qui est du même ordre de grandeur que la vitesse de consommation par le filament. Par contre, il est impossible de réaliser un échelon de pression à cause de ces faibles vitesses de pompage et de l'importance des phénomènes d'adsorption/désorption sur les parois. De plus, aux très hautes températures du filament, les parois sont chauffées à des températures telles qu'il s'en désorbe de nombreux gaz (CO , CO_2), ce qui peut faire monter le taux d'impuretés jusqu'à 10 %.

Dans le montage B, le filament de 50 cm de longueur est suspendu dans une cloche métallique de 80 litres de volume. Celle-ci est reliée à un groupe de pompage (analogue à celui du montage en vision directe) par l'intermédiaire d'une vanne qui permet de faire varier la vitesse de pompage de 3 à 260 litres par seconde pour l'oxygène. La pression limite dans la cloche est inférieure à 10^{-10} torr après étuvage à 300°C .

L'intérêt du montage B réside dans la possibilité de laisser au filament le temps de se refroidir sous vide (environ 20 minutes) sans contaminer la surface et de réaliser un échelon de débit sans difficultés. Les réactions parasites de formation de CO et CO_2 sont ainsi rédui-

tes au minimum (taux d'impuretés inférieur à 1 %) ; la température et les conditions d'adsorption sont donc contrôlées aisément.

Comme dans le montage "en vision directe" le collecteur du spectromètre de masse est relié à un amplificateur rapide à annulation de courant et à un enregistreur oscillographique pour les expériences de désorption éclair.

Dans le montage A, nous avons mesuré des vitesses d'atomisation en régime dynamique stationnaire et comparé les quantités adsorbées aux quantités désorbées sous forme d'oxygène moléculaire. Dans le montage B seules ont été menées des expériences de désorption éclair, après adsorption d'oxygène sur du platine à la température ordinaire.

4 - PRODUITS UTILISES

41 - PLATINE

Il est utilisé en fils de 15/100 mm de diamètre (LEICO). Sa pureté est de 99,999 % ce qui est nécessaire pour obtenir des résultats reproductibles. En effet, des mesures de courant d'émission thermoélectronique(6) ont montré que des fils de platine de pureté 99,99 % conduisaient à des résultats extrêmement dispersés ce qui n'est plus le cas pour les fils utilisés.

Ceux-ci sont décarbonés et recuits sous une pression de 10^{-6} torr d'oxygène à 1600°K. Le plan (111) présentant le minimum absolu d'énergie superficielle doit dans cette opération se dégager en surface. Ceci a été confirmé par LYON et SOMORJAI (7) en utilisant la technique de diffraction des électrons lents.

42 - RHENIUM

Il provient de la société HERAEUS. Nous utilisons des rubans de 30 μ d'épaisseur et de 2 mm de largeur, de pureté 99,95 % ce qui est notablement insuffisant ; aussi les opérations de décontamination revêtent-elles une très grande importance.

DOOLEY et HAAS (8) ont montré par spectroscopie Auger qu'un chauffage sous vide à 1500°C était suffisant pour obtenir une surface propre c'est à dire exempte essentiellement de soufre, de carbone, d'azote et d'oxygène. Pourtant, nous avons noté antérieurement que lors d'introductions d'oxygène sur un ruban ainsi porté à haute température, il se produit une forte augmentation de pression d'oxyde de carbone tout à fait incompatible avec la proportion d'impureté dans l'oxygène. Nos rubans sont donc tous décarbonés à 2500°K sous des pressions d'oxygène de 10^{-6} torr environ jusqu'à ce que la pression d'oxyde de carbone atteigne sa valeur minimale soit 3 à 4 % de la pression d'oxygène environ.

Cette valeur encore importante est due au fait que les parois métalliques voisines, chauffées par le rayonnement du ruban laissent désorber de l'oxyde de carbone. Nos expériences d'oxydation et d'atomisation en régime dynamique stationnaire à haute température ont donc été menées dans ces conditions ce qui ne présente aucun caractère de gravité car à ces températures ($> 1300^{\circ}\text{K}$) la vitesse de désorption d'oxyde de carbone est très grande devant la vitesse de désorption d'oxygène. Il en résulte que le taux de recouvrement de la surface en oxyde de carbone est tout à fait négligeable devant le taux de recouvrement en oxygène ($< 1\%$).

Par contre, le problème est beaucoup plus épineux pour les expériences de désorption éclair. En effet, il faut décarboner la surface à haute température ce qui crée de fortes pressions d'oxyde de carbone dans l'enceinte à vide, puis adsorber de l'oxygène à basse température.

Si la pression résiduelle d'oxyde de carbone reste égale à 3 à 4 % de la pression d'oxygène, la proportion d'oxyde de carbone dans l'oxygène en phase adsorbée peut atteindre 10 % (en raison des différences de probabilités d'adsorption par choc). Après la décarbonation il faut donc laisser l'ensemble de l'enceinte à vide se refroidir de manière à ce que la pression stationnaire d'oxyde de carbone retombe à des valeurs suffisamment faibles (inférieures à 0,5 %). Pour éviter une nouvelle contamination de l'échantillon lors de ce refroidissement, nous procédons, de manière périodique, à des "flash" très brefs de température de manière à éliminer l'oxyde de carbone au fur et à mesure de son adsorption sur le ruban. De plus, nous laissons l'enceinte à vide se refroidir sous une pression stationnaire de 10^{-6} torr d'oxygène, de manière à ce que le ruban soit constamment saturé en oxygène, ce qui évite la contamination. En effet, des essais d'adsorption d'oxyde de carbone pur sur un ruban de rhénium préalablement saturé en oxygène se sont révélés entièrement négatifs. On peut en déduire que l'oxyde de carbone ne déplace pas l'oxygène de la surface.

Après une telle procédure, nous avons pu effectuer des expériences de désorption éclair d'oxygène sur des surfaces peuplées à moins de 1 % en oxyde de carbone. De plus, il faut noter que le pic de désorption d'oxyde de carbone résiduel est affine du pic de désorption d'oxygène atomique et ne correspond donc pas à de l'oxyde de carbone chimisorbé qui se désorberait à des températures beaucoup plus basses. Il pourrait se former sur les parois de l'enceinte à vide à partir de l'oxygène atomique désorbé du ruban de rhénium.

Après ces traitements, le plan basal (0001) se dégage en surface (9). Une étude par diffraction des électrons lents (10) a montré que par traitement thermique ce plan donnait un plan de haut indice (1016) ou (1017) c'est à dire un plan basal avec une marche monoatomique tous les trois atomes environs. Par ailleurs, les traitements à l'oxygène modifient ce système de marche sans qu'on puisse préciser exactement la structure obtenue (10).

Il est probable que nos rubans polycristallins présentent une structure complexe ce qui rend très aléatoire tout essai d'interprétation des résultats faisant appel à la structure atomique de la surface.

43 - OXYGENE

Il provient de la société AIR LIQUIDE (pureté 99,995 %). Ses principales impuretés sont l'azote, le néon et l'argon ; mais, lors de l'introduction dans l'appareil il se produit une contamination par des hydrocarbures en particulier. Toutefois le taux d'impuretés ne dépasse pas 0,5 %.

5 - MESURE DES TEMPERATURES

51 - EN REGIME DYNAMIQUE STATIONNAIRE

Nos mesures sont faites grâce à un pyromètre monochromatique RIBAUD à disparition de filament étalonné ($\lambda=0,665\mu$) (11). Nous utilisons un pouvoir émissif monochromatique $\epsilon_\lambda=0,42$ à 1670°K et $\epsilon_\lambda=0,37$ à 3000°K pour le rhénium (12) et $\epsilon_\lambda=0,305$ (10) pour le platine dans toute la gamme de température étudiée. La précision est de 10°K .

52 - EN DESORPTION ECLAIR

Nous faisons un étalonnage de la résistance électrique du filament en fonction de la température (déterminée par pyrométrie optique). Au cours du flash nous enregistrons simultanément l'intensité et la tension ; ceci nous donne la résistance donc la température.

Dans le cas du platine où le début de la désorption se produit à des températures trop basses pour pouvoir utiliser l'étalonnage par le pyromètre, nous faisons une extrapolation entre les valeurs de résistance obtenues à haute température et la résistance à la température ambiante.

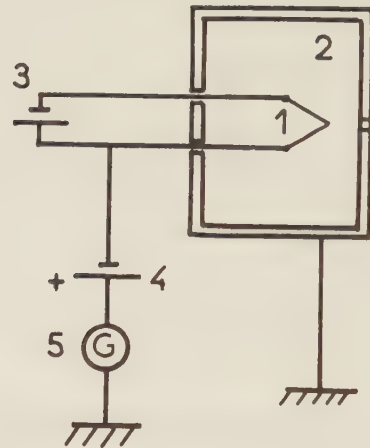
Dans ce cas, l'imprécision est beaucoup plus importante, (de l'ordre de 50°K).

6 - MESURE DES COURANTS D'EMISSION ELECTRONIQUE

Le schéma du montage électrique utilisé est représenté sur la figure (III,6). Le filament 1 est enfermé dans la chambre de réaction 2 reliée à la terre. En appliquant une tension négative au filament à l'aide d'une alimentation à courant continu 4 (KATJI type 201) on peut suivre les variations du courant d'émission. Ce montage très simple nous a permis d'obtenir des renseignements semi-quantitatifs sur la variation du potentiel de sortie avec la température ou la pression d'oxygène.

Figure III,6 - Schéma du montage permettant la mesure approchée des courants d'émission électronique

- 1 - filament
- 2 - chambre réactionnelle
- 3 - alimentation du filament
- 4 - alimentation stabilisée
- 5 - galvanomètre



BIBLIOGRAPHIE

- 1 CASSUTO A., PENTENERO A. et LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 10, 1113 (1965)
- 2 EHRHARDT J.J. - Thèse de spécialité, Nancy (1969)
- 3 WEBER B., FUSY J. et CASSUTO A. - J. Chim. Phys. 66, 708 (1967)
- 4 LOSSING F.P., TICKNER A.W. et BRYCE W.A. - J. Chem. Phys. 19, 1254 (1951)
- 5 VEDENEYEV V.I., GURVICH L.V., KONDRAT'YEV V.N., MEDVEDEV V.A. et FRANKEVICH Ye.L. - Bond energies, ionisations potentials and electrons affinities Edward Arnold, Publ. London, EA (1962)
- 6 CASSUTO A., FUSY J. et PENTENERO A. - C.R. 265, 896 (1967)
- 7 LYON M.B. et SOMORJAI G.A. - J. Chem. Phys. 46, 2539 (1967)
- 8 DOOLEY G.J. et HAAS T.W. - Surface Science 19, 1 (1970)
- 9 DUCROS R. - Thèse, Nancy (1968)
- 10 FEINSTEIN L.G. et MACRAKIS M.S. - Surface Science 18, 277 (1969)
- 11 RIBAUD G. - Traité de pyrométrie optique. Revue d'optique théorique et instrumentale, Paris (1937)
- 12 SIMS C.T., GRAIGHEAT C.M. et JAFFEE R.J. - J. Metals 1955, 7 AIME, Tr. 203, 168

CHAPITRE IV

PRINCIPE DES MESURES EXPERIMENTALES - EXPLOITATION DES RESULTATS

Dans ce chapitre nous développerons les calculs qui nous permettent de passer des mesures brutes (faites au spectromètre de masse aux vitesses de réaction globales et dans certains cas, à la détermination des paramètres cinétiques (ordre, énergie d'activation, facteur préexponentiel). Les calculs étant différents dans le cas des gaz "isotropes" étudiés dans les trois appareils, et dans le cas des particules instables étudiées dans l'appareil en vision directe, nous séparerons cette étude en deux parties. La première sera donc utilisée pour l'étude du platine dans les appareils A et B et la seconde pour l'étude du rhénium dans l'appareil à vision directe.

1 - GAZ ISOTROPE

L'intensité d'un signal, mesurée au spectromètre de masse, est proportionnelle à la densité en phase gazeuse donc à la pression pour un gaz isotrope. Nos expériences consistent à mesurer les variations de pression d'oxygène au cours de l'interaction oxygène-platine.

11 - REGIME DYNAMIQUE STATIONNAIRE

Soient p_0 la pression stationnaire en l'absence de réaction, p la pression stationnaire en présence de réaction, T_g la température du gaz et b le rendement de choc c'est à dire la probabilité de réaction au cours d'un choc d'une molécule sur le filament. Nous appellerons Σ l'aire de notre filament et A l'aire efficace de pompage (1).

Ecrivons que le débit d'oxygène entrant dans le réacteur est constant, qu'il y ait ou non réaction :

$$\frac{p_0}{\sqrt{2\pi m k T_g}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T_g}} A + \frac{pb}{\sqrt{2\pi m k T_g}} \Sigma$$

Ce bilan nous montre que pour qu'une réaction soit observa-

ble, il faut que A soit du même ordre de grandeur que $b\Sigma$. Pour ce type de manipulation, il nous faut donc utiliser l'appareil A (faible vitesse de pompage). Par ailleurs, ce bilan nous permet de calculer le rendement de choc b et la vitesse de réaction Z (en supposant la pression homogène et isotrope dans tout le réacteur) :

$$b = \frac{p_o - p}{p} \frac{A}{\Sigma}$$

ou

$$\frac{p_o - p}{p_o} = \frac{\frac{\Sigma}{A} b}{1 + \frac{\Sigma}{A} b} \quad \text{IV,1}$$

et

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T_g}} b$$

Rappelons que Σ/A représente le nombre moyen de chocs subis par chaque molécule sur le filament avant d'être évacuée (2).

Les équations (IV,1) sont utilisées pour calculer des vitesses d'atomisation de l'oxygène sur le platine, en régime dynamique stationnaire, mais nous les utilisons également en régime transitoire quasi stationnaire. Dans ce cas, p et donc b sont variables dans le temps. Ceci nécessite que la constante de temps propre de l'appareil soit suffisamment faible devant celle du phénomène étudié.

12 - REGIME TRANSITOIRE - DESORPTION ECLAIR

Lorsqu'on chauffe le filament, le flux de désorption est égal à la somme de la vitesse d'accumulation dans le réacteur et du débit de gaz pompé, ceci en négligeant la réadsorption sur le filament, les parois et la diffusion.

Dans nos expériences de désorption éclair, le débit stationnaire de gaz introduit est nul, ce qui conduit, dans l'hypothèse d'une désorption moléculaire associative aux deux formules :

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{2V}{\Sigma k T_g} \frac{dp}{dt} + \frac{2Ap}{\Sigma \sqrt{2\pi m k T_g}} \quad \text{IV,2}$$

$$n = \frac{2A}{\Sigma \sqrt{2\pi m k T_g}} \int_t^\infty p \, dt - \frac{2Vp}{\Sigma k T_g}$$

n étant la densité superficielle et V le volume de la chambre réactionnelle.

On a contrôlé a posteriori que la vitesse de réadsorption pouvait effectivement être négligée.

131 - Détermination du rendement de choc d'adsorption

La réaction d'adsorption n'est directement observable que sur l'appareil A dont la section efficace de pompage est du même ordre de grandeur que $b\Sigma$. Mais, dans l'impossibilité de réaliser un échelon de débit sur cet appareil, il nous faut porter le filament à haute température sous un débit stationnaire d'oxygène, le refroidir et mesurer la vitesse d'adsorption pendant le refroidissement. Nous avons utilisé cette méthode pour mesurer les quantités d'oxygène adsorbées et les comparer aux quantités désorbées. Mais nous ne pouvons l'appliquer à la mesure du rendement de choc d'adsorption, et plus particulièrement à ses variations avec le degré de recouvrement de la surface, car celles-ci dépendent vraisemblablement de la température.

Pour faire cette mesure du rendement de choc d'adsorption, il a donc fallu utiliser une méthode indirecte. L'expérience est faite dans l'appareil B, (à forte vitesse de pompage) avec lequel il est possible de réaliser un échelon de débit mais non d'observer directement la vitesse d'adsorption. Imaginons plusieurs expériences d'adsorption, à différentes pressions, pendant des durées variables, suivies d'expériences de désorption qui conduisent aux quantités adsorbées (si les quantités adsorbées sont égales aux quantités désorbées sous forme d'oxygène moléculaire).

Les relations (IV,1) associées à la relation :

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi mkT_g}} b(n) = \frac{1}{2} \frac{dn}{dt}$$

qui n'est autre que la définition du rendement de choc, permettent de calculer point par point une fonction continue de n :

$$\psi(n) = \int_0^n \frac{dn}{b(n)} = \frac{2p_0 t}{\sqrt{2\pi mkT_g}} - n \frac{\Sigma}{A} \quad \text{IV,3}$$

bien que p_0 et t soient différents pour chaque point, c'est à dire pour chaque mesure expérimentale.

A partir de la courbe $\psi(n)$ obtenue, on peut facilement déterminer $b(n)$ c'est à dire la variation du rendement de choc avec la concentration superficielle (ou le taux de recouvrement en oxygène).

132 - Détermination de l'énergie d'activation de désorption

La vitesse de désorption peut s'écrire :

$$-\frac{dn}{dt} = \nu n^a \exp\left(-\frac{E(n)}{RT}\right) \quad \text{IV,4}$$

ou a est l'ordre cinétique par rapport à la concentration superficielle, ν un facteur préexponentiel et $E(n)$ l'énergie d'activation

La relation (IV,4) permet de déterminer l'énergie d'activation de désorption (identique à la chaleur d'adsorption pour une adsorption non activée) et le facteur de fréquence ν , lorsque celui-ci est constant et que l'ordre a de la réaction est connu.

Mais dans le cas général, ν et $E(n)$ varient avec le recouvrement de la surface, donc avec la température :

$$\frac{d \operatorname{Log} \left(-\frac{1}{n^a} \frac{dn}{dt} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{d \operatorname{Log} \nu}{d \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{E(n)}{R} - \frac{1}{RT} \frac{dE(n)}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$$

ou

$$-\frac{E_{app}}{R} = -T^2 \frac{dE(n)}{dn} \frac{dn}{dT} \left[\frac{d \operatorname{Log} \nu}{dE} - \frac{1}{RT} \right] - \frac{E(n)}{R} \quad \text{IV,5}$$

relation qui montre que l'énergie d'activation apparente E_{app} peut être inférieure ou supérieure à l'énergie d'activation vraie.

Deux hypothèses de calcul de $E(n)$ sont possibles. La première consiste à admettre que ν est constant et à calculer $E(n)$ par la relation (IV,4) une fois ν et $E(o)$ déterminés à faible degré de recouvrement. La seconde repose sur la constatation expérimentale fréquente (3,4) d'une loi du type :

$$\nu(n) = \nu(o) \exp \left(-\frac{E(n)}{RT_i} \right) \quad \text{IV,6}$$

où T_i est la température isocinétique.

Dans ce cas, si $E(n)$ est de la forme $E(n) = E(o) - \beta n$

$$-\frac{E_{app}}{R} = T^2 \beta \left[\frac{1}{RT_i} - \frac{1}{RT} \right] \frac{dn}{dT} - \frac{E(o)}{R} + \frac{\beta n}{R} \quad \text{IV,7}$$

et il est nécessaire de calculer β et T_i par une méthode d'optimisation.

2 - PARTICULES INSTABLES

L'intensité I d'un signal quelconque, mesurée au spectromètre de masse, est proportionnelle à la densité en phase gazeuse. Dans le cas de particules instables issues du ruban réactionnel et traversant directement la source du spectromètre de masse, cette densité est elle-même proportionnelle au flux de particules émises par le ruban qui est la vitesse de réaction Z (nombre de particules par cm^2 et par seconde) et inversement proportionnelle à la vitesse de passage dans la source (vitesse d'agitation thermique $v = \sqrt{8RT/\pi M}$). Donc, le flux de particules est proportionnel à $IT^{1/2}$, si les produits de réaction sont émis à la

température du ruban :

$$Z = K I T^{1/2} \quad \text{IV,8}$$

Pour déterminer la constante K , on peut se servir de la relation d'OTVOS STEVENSON (5) :

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{I_1}{I_2} \left[\frac{T_1 M_2}{T_2 M_1} \right]^{1/2} \frac{\sigma_2 \gamma_2}{\sigma_1 \gamma_1} \frac{A_1}{V_1 - A_1} \cdot \frac{V_2 - A_2}{A_2} \quad \text{IV,9}$$

σ étant la section efficace d'ionisation, γ le gain de la multiplicatrice d'électrons, A le potentiel d'ionisation et V l'énergie des électrons. Donc, connaissant une valeur Z_2 (par exemple la vitesse de sublimation du métal) on peut calculer Z_1 (par exemple la vitesse d'oxydation). Toutefois cette méthode donne des résultats souvent différents de ceux obtenus par d'autres méthodes (en mesurant la vitesse de consommation d'oxygène par exemple) car σ , γ et quelquefois A sont mal connus. Il convient donc de ne l'utiliser qu'avec de grandes précautions.

Application à la désorption éclair

Soit $n(t)$ le nombre d'espèces adsorbées au temps t . On a :

$$\frac{dn}{dt} = - K I(t) T^{1/2}(t) \quad \text{IV,10}$$

donc

$$n(t) = K \int_t^\infty I(t) T^{1/2}(t) dt$$

On peut ainsi obtenir très facilement les quantités n et dn/dt à la constante K près.

Si la vitesse de désorption suit une loi d'ARRHENIUS, elle s'écrit :

$$-\frac{dn}{dt} = \nu n^a \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

et donc

$$-\frac{1}{n^a} \frac{dn}{dt} = \nu \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{I(t) T^{1/2}(t)}{K^{a-1} \left[\int_t^\infty I(t) T^{1/2}(t) dt \right]^a} \quad \text{IV,11}$$

Ceci permet de déterminer l'énergie d'activation comme dans le cas de gaz isotropes mais ν sera déterminé à K^{a-1} près or K est généralement mal connu.

Toutefois, dans le cas d'une réaction du premier ordre (et ce sera le cas de l'oxygène atomique) la relation (IV,11) se simplifie en :

$$-\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} = \nu \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{I(t) T^{1/2}(t)}{\int_t^\infty I(t) T^{1/2}(t) dt} \quad \text{IV,12}$$

On voit que dans le cas de particules instables qui ne traversent qu'une fois la source du spectromètre de masse avant d'être piégées, les relations permettant de déterminer les paramètres cinétiques sont beaucoup plus simples que dans le cas d'un gaz isotrope. Elles ne nécessitent plus en particulier la connaissance des paramètres géométriques : aire du filament, volume de l'enceinte à vide et vitesse de pompage.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 51, 312 (1954)
- 2 LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 53, 359 (1956)
- 3 DEGRAS D.A. - Thèse, Paris (1966), rapport CEA R 3123
- 4 LAPUJOULADE J. - Sup. Nuovo Cimento 5, 433 (1967)
- 5 INGHAM M.G. et DROWART J. - High Temperature Technology (Mc Graw-Hill, Book Co., New-York, 1960)

TROISIEME PARTIE

INTERACTIONS OXYGENE PLATINE

RESUME

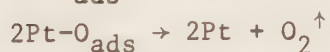
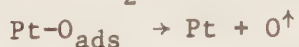
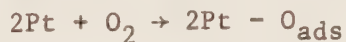
Nous avons étudié les réactions d'adsorption, de désorption et d'atomisation de l'oxygène sur le platine. Le rendement de choc d'adsorption initial a pour valeur 0,14. Il correspond à un seul état dissociatif apparent à 25°C et décroît lorsque la quantité adsorbée atteint $1,5 \cdot 10^{14}$ atomes/cm². A saturation, la couche adsorbée correspond à la formule Pt₂O. Le rendement de choc d'atomisation a pour valeur 0,12 dans la zone de faible pression. L'adsorption n'est donc pas activée. L'énergie d'activation de désorption sous forme moléculaire suit la loi :

$$E(n) = 58\,000 - 2,3 \cdot 10^{-11} n \text{ (kcal/mole)}$$

n étant le nombre d'atomes adsorbés.

A haute température, en régime dynamique stationnaire les seuls produits observés sont l'oxygène atomique et moléculaire.

Le mécanisme suivant rend compte des résultats expérimentaux :



TROISIEME PARTIE

INTERACTIONS OXYGENE PLATINE

CHAPITRE V - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 1 - COMPARAISON DES QUANTITES ADSORBEES ET DESORBEES
- 2 - RENDEMENT DE CHOC D'ADSORPTION A 25°C
- 3 - VITESSE DE DESORPTION
- 4 - VITESSE D'ATOMISATION

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE VI - INTERPRETATION

- 1 - RENDEMENT DE CHOC D'ADSORPTION
- 2 - INTERACTIONS OXYGENE-PLATINE EN REGIME DYNAMIQUE STATIONNAIRE
 - 21 - Cas où la vitesse de désorption atomique est négligeable
 - 22 - Cas où la vitesse de désorption d'oxygène moléculaire est négligeable
 - 23 - Cas général

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ces expériences sont menées dans les appareils "classiques" A et B qui ne permettent de mesurer que des pressions isotropes de gaz. Lorsqu'il s'agit de vitesses de réactions faibles (atomisation en régime dynamique stationnaire) nous utilisons l'appareil A à faible vitesse de pompage et pour des mesures de vitesse de réaction importantes (désorption éclair) nous utilisons l'appareil B à forte vitesse de pompage. Il existe cependant une exception : la mesure des vitesses d'adsorption devrait être menée dans l'appareil A ce qui est impossible, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, pour des raisons pratiques (impossibilité d'obtenir un échelon de débit d'oxygène). Il nous faut utiliser une méthode indirecte : nous mesurons la vitesse d'adsorption par l'intermédiaire de la quantité désorbée (observable dans l'appareil B) après des adsorptions à des pressions et pendant des temps connus. Mais cette méthode ne peut être valable que si la quantité d'oxygène adsorbé est égale à la quantité d'oxygène désorbé sous forme moléculaire. Aussi nous avons dans un premier temps comparé les quantités adsorbées et désorbées dans le montage A. Naturellement l'adsorption se fait pendant le refroidissement du filament.

Ceci sera exposé dans le premier paragraphe à la suite duquel nous étudierons successivement les résultats concernant l'adsorption, la désorption et enfin l'atomisation de l'oxygène en régime dynamique stationnaire.

1 - COMPARAISON DES QUANTITES ADSORBEES ET DESORBEES

Dans le montage A, les quantités désorbées par chauffage éclair (300°K/s) ont été systématiquement comparées aux quantités adsorbées avant le chauffage (pendant le refroidissement) en fonction du rapport du nombre d'atomes adsorbés au nombre maximal d'atomes adsorbables. Les résultats sont représentés sur la figure (V,1). Aux faibles degrés de recouvrement nous trouvons que tout l'oxygène adsorbé se redésorbe ; par contre à de forts degrés de recouvrement nous trouvons qu'une fraction de l'oxygène adsorbé ne s'évapore plus sous forme moléculaire.

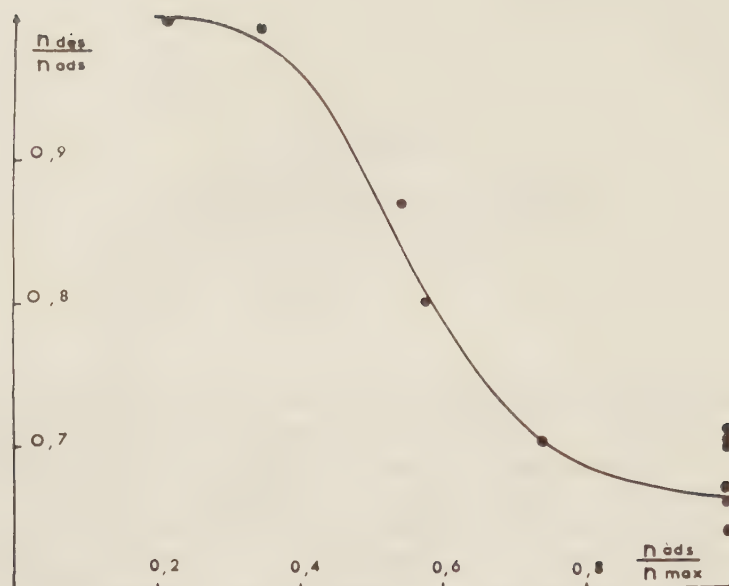


Figure V,1 - Rapport de la quantité désorbée à la quantité adsorbée en fonction du taux de recouvrement

Un phénomène analogue a déjà été mis en évidence par VANSELOW (1,2) au voisinage de la saturation d'une surface de platine. Il ne peut pas s'agir d'une désorption sous forme d'atomes qui seraient piégés par les parois. En effet toute désorption atomique est favorisée par les faibles degrés de recouvrement or, ici, le phénomène n'apparaît qu'à des degrés de recouvrement supérieurs à 0,5 environ. Par contre, les températures auxquelles les réactions ont lieu laisseraient croire qu'une fraction de l'oxygène adsorbé s'évapore sous forme d'oxyde. Aussi avons nous tenté de mettre en évidence de tels oxydes sur l'appareil en "vision directe" mais le résultat a été négatif.

Aucun phénomène de diffusion à l'intérieur du platine n'a pu être mis en évidence. Celui-ci se caractériserait par une désorption lente d'oxygène quand le filament est porté à haute température.

N'ayant pu éclaircir ce point nous nous limiterons dans l'interprétation au cas des faibles degrés de recouvrement.

La quantité maximale adsorbable ($8 \cdot 10^{14}$ atomes/cm²) comparée au nombre total d'atomes de platine superficiel correspond à la formule globale Pt_{1,90} si la surface est constituée de plans (111). Une étude récente (3) a montré que la surface est en fait contractée de 10 % environ par rapport à l'espacement normal. Dans ce cas, la formule devient Pt_{2,10}.

Ce résultat est en bon accord avec celui de VANSELOW ($\text{Pt}_{1,90}$) (1) et avec celui proposé par TUCKER (4) pour expliquer le diagramme de diffraction des électrons lents obtenus sur le plan (111). En fait, le diagramme est compatible également avec la stoechiométrie Pt_4O mais nos résultats ainsi que ceux de VANSELOW (1) permettent d'éliminer ce cas. BRENNAN et coll. (5) obtiennent par contre un résultat sensiblement différent : $\text{Pt}_{1,60}$. Ce résultat est obtenu par des mesures de quantités d'oxygène adsorbé sur film de platine, en supposant que ce film est constitué à égalité de plans (111), (100) et (110) et en mesurant l'aire du film par la méthode B.E.T. Lors de ces expériences la pression résiduelle était de 10^{-7} torr ce qui doit notablement contaminer le film. Ceci additionné aux imprécisions dues à la méthode B.E.T. nous amène à considérer que l'écart entre leur résultat et le nôtre n'est pas significatif.

2 - RENDEMENT DE CHOC D'ADSORPTION A 25°C

Il est déterminé dans le montage B de la manière suivante : un chauffage préliminaire sous vide nettoie la surface. Après refroidissement pendant 20 mn, ce qui permet au filament de revenir à la température ordinaire, un débit d'oxygène constant est établi pendant un temps t , puis coupé avant un nouveau chauffage qui conduit à la mesure de la quantité désorbée, éventuellement corrigée en fonction des résultats précédents. On constate grâce à des chauffages après des temps identiques, sans et avec introduction d'oxygène que des quantités négligeables de CO , CO_2 et H_2 sont adsorbées pendant le temps des mesures.

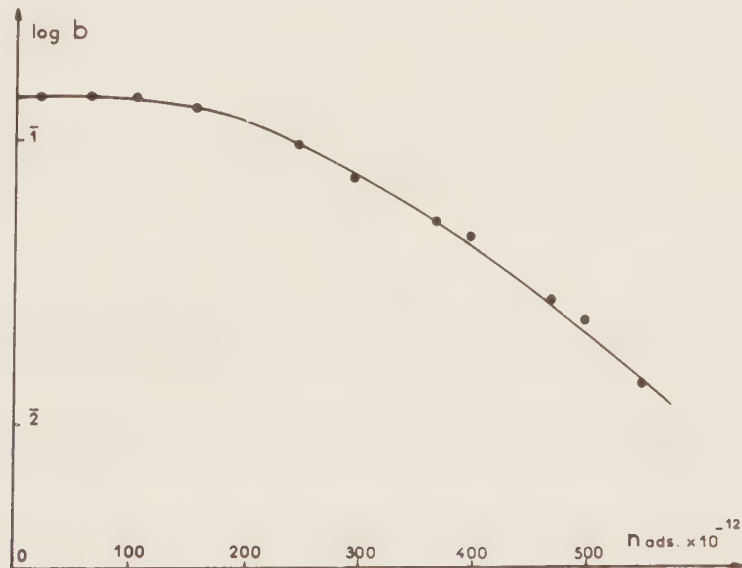


Figure V,2 - Rendement de choc d'adsorption à 25°C en fonction de la concentration superficielle (atomes/cm²)

La figure (V,2) donne les valeurs du rendement de choc d'adsorption b en fonction de la quantité adsorbée. La valeur initiale $b(o)$, égale à 0,14 est notablement plus élevée que celle obtenue par VANSELOW (2) à 400°C ($4,6 \cdot 10^{-2}$) par des mesures directes d'adsorption à partir des variations de pression lors du refroidissement. Mais cette méthode, comme nous l'avons signalée précédemment, doit conduire à des résultats erronés car la dérivée db/dn dépend généralement de la température même si $b(o)$ est constant.

3 - VITESSE DE DESORPTION

L'enregistrement simultané de la variation de pression dans l'ampoule et de la résistance électrique permet de déterminer la quantité désorbée en fonction de la température, et donc la quantité adsorbée si une seule espèce est désorbée. Dans notre cas, l'inégalité des quantités adsorbées et désorbées sous forme d'oxygène moléculaire aux forts degrés de recouvrement complique l'interprétation quantitative des résultats.

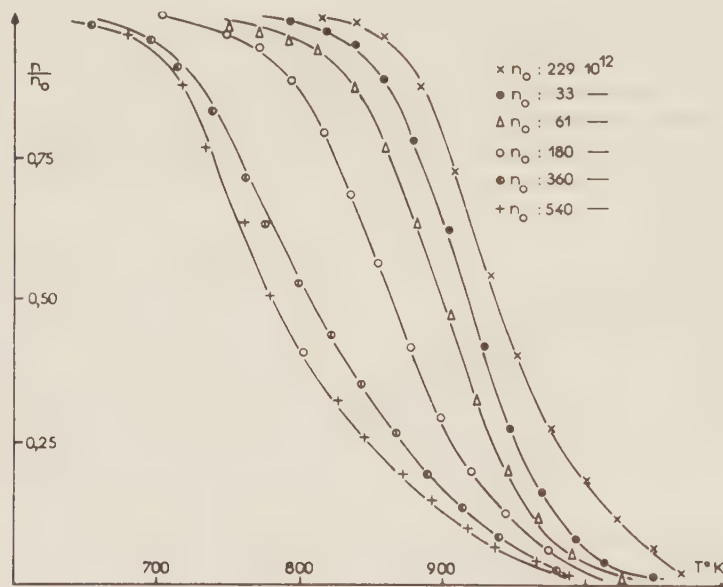


Figure V,3 - Rapport de la quantité adsorbée à la quantité initiale adsorbée en fonction de la température

Sur la figure (V,3), le rapport de la quantité désorbée à la quantité totale désorbée est représenté en fonction de la température pour des degrés de recouvrement initiaux différents. Suivant EHRLICH (6) le déplacement des courbes implique une vitesse de désorption du deuxième ordre par rapport à la quantité adsorbée. Malgré son imprécision, la me-

sure de la vitesse de désorption à température constante en fonction des quantités adsorbées conduit au même résultat. Par ailleurs la courbe de désorption ne laisse apparaître qu'un seul état d'adsorption de l'oxygène. Nous n'avons observé aucun pic attribuable à la diffusion de l'oxygène dans le platine.

Les figures (V,4) et (V,5) représentent des courbes obtenues à faible et fort degré de recouvrement initial. La non linéarité de ces courbes peut être interprétée par une décroissance de l'énergie d'activation de désorption E , lorsque le degré de recouvrement augmente. La valeur de cette énergie à degré de recouvrement nul est $E_0 = 58000 \pm 5000$ kcal/mole et le facteur préexponentiel est égal à $6 \text{ cm}^2/\text{s}/\text{molécule}$:

$$\left[- \frac{dn}{dt} \right]_0 = 6 n^2 \exp \left(- \frac{58000}{RT} \right) \quad \text{V,1}$$

La détermination de la variation de E est compliquée par un double problème ; d'une part aux forts degrés de recouvrement, la quantité adsorbée est inconnue ; d'autre part, il est impossible de savoir à priori si le facteur préexponentiel est indépendant ou dépendant du degré de recouvrement (7,8).

- Dans la première hypothèse, on peut calculer $E(n)$ dans la zone où les quantités adsorbées et désorbées sont égales ($n < 4.10^{14}$ atomes/cm²). On obtient une chaleur décroissant linéairement avec le nombre d'atomes adsorbés :

$$E \text{ (cal/mole)} = 58000 - 2,3.10^{-11} n \text{ (atomes/cm}^2\text{)}$$

La figure (V,6) rassemble les résultats de la littérature obtenus en adsorption ou en désorption. En effet si l'adsorption n'est pas activée, (ce qui sera vérifié dans la suite) la chaleur d'adsorption Q est égale à l'énergie d'activation de désorption. Malgré la diversité des méthodes et matériaux utilisés (films, noir de platine, filament) l'accord reste satisfaisant sauf en ce qui concerne les résultats de BRENNAN (5) et ceux de TAYLOR (9) à des degrés de recouvrement inférieurs à 10 %.

- Il nous a été impossible de traiter les résultats en admettant une variation simultanée du facteur de fréquence (suivant une loi du type compensation (7))^{*} et de l'énergie d'activation.

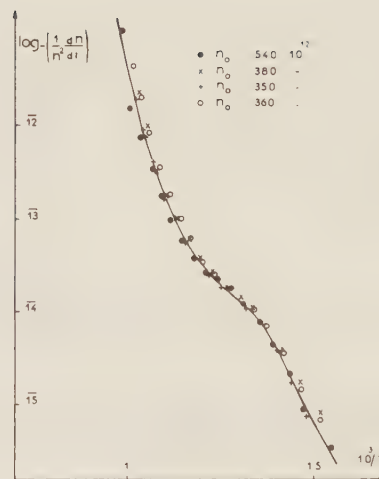
En effet, le nombre de paramètres à optimiser est trop important pour conduire à une solution mathématique unique.

* $v = v(o) \exp \left(\frac{E}{RT_i} \right)$, T_i étant la température isocinétique.

Figure V,4 - $\log\left(-\frac{1}{n^2} \frac{dn}{dt}\right)$ en
fonction de $1/T$ aux faibles con-
centrations superficielles ini-
tiales (en atomes/cm²)



Figure V,5 - $\log\left(-\frac{1}{n^2} \frac{dn}{dt}\right)$ en
fonction de $1/T$ aux fortes con-
centrations superficielles ini-
tiales (en atomes/cm²)



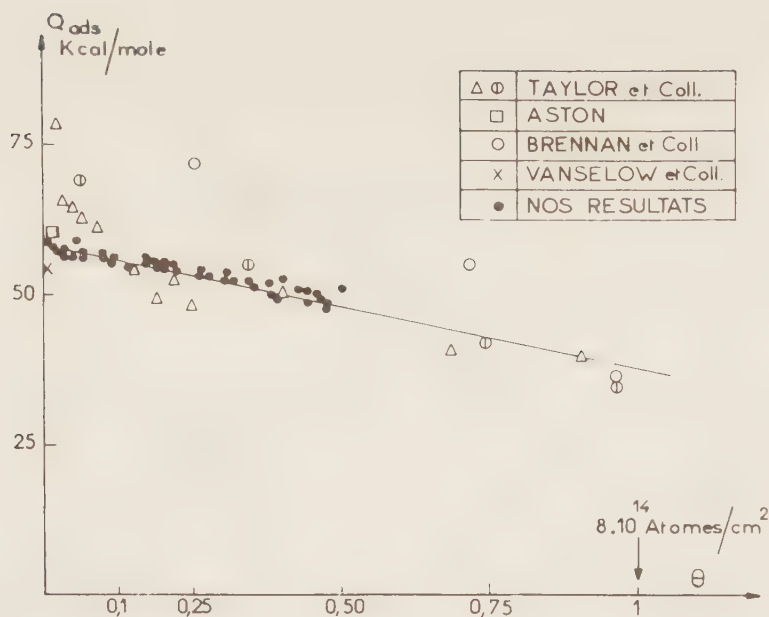


Figure V,6 - Chaleur d'adsorption (ou énergie d'activation de désorption) en fonction du degré de recouvrement

4 - VITESSE D'ATOMISATION

En régime dynamique stationnaire, le chauffage du filament de platine à très haute température (supérieure à 1200°K) entraîne une diminution de pression d'oxygène. Ce phénomène ne peut pas être dû à la réaction d'oxydation car la vitesse de cette réaction, qui est connue, (10) est beaucoup plus faible que celle du présent phénomène (rendement de choc moyen $\approx 10^{-6}$). D'autre part, la formation d'un oxyde comme PtO_2 est favorisée par les forts degrés de recouvrement or, dans nos conditions de haute température et faible pression, les expériences de désorption éclair nous montrent que ce degré de recouvrement est pratiquement nul. Par contre, ce phénomène peut être interprété par l'atomisation de l'oxygène et le piégeage total des atomes par les parois de "Pyrex". En effet, si le piégeage n'était que partiel, la pression reviendrait progressivement à sa valeur initiale. D'autre part, les rendements de chocs mesurés seraient beaucoup plus petits que ceux déterminés précédemment (11,12). Nous n'avons pu observer de saturation progressive des parois qu'aux pressions et aux températures élevées, donc aux grandes vitesses d'atomisation. Les résultats présentés sur la figure (V,7) seront interprétés dans l'hypothèse, vraisemblable, d'un piégeage total. L'indépendance du rendement de choc par rapport à la température aux basses pressions en est une confirmation à posteriori.

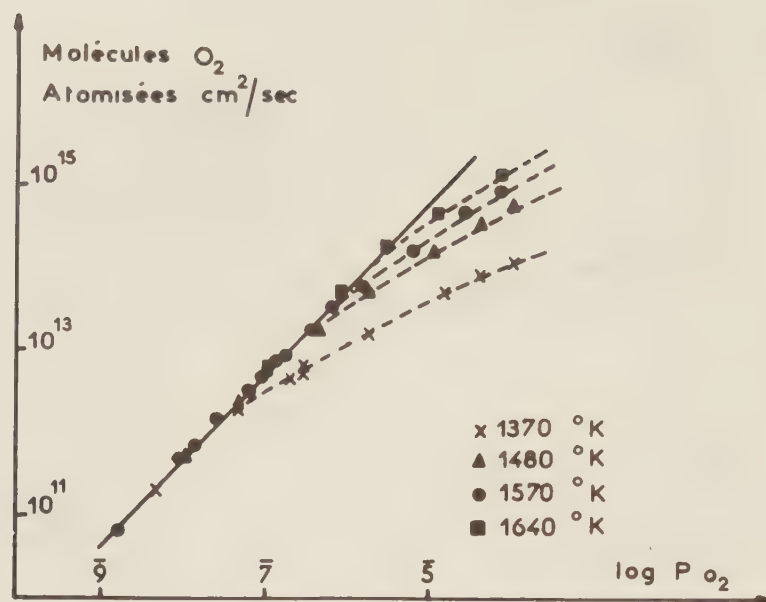


Figure V,7 - Vitesse d'atomisation en fonction de la pression en torr

Dans cette zone de basse pression, la vitesse d'atomisation est proportionnelle à la pression (rendement de choc 0,12). Elle devient ensuite proportionnelle à sa racine suivant la loi :

$$\begin{aligned} \text{soit } Z(\text{molécules/cm}^2/\text{s}) &= 8.10^{25} \exp\left(-\frac{60000}{RT}\right) p^{1/2} (\text{torr}) \\ Z_0(\text{atomes/cm}^2/\text{s}) &= 1,6.10^{26} \exp\left(-\frac{60000}{RT}\right) p^{1/2} (\text{torr}) \end{aligned} \quad \text{V,2}$$

Notons que seule notre courbe à 1370°K atteint vraiment l'ordre 1/2. Dans ces conditions la détermination de l'énergie d'activation est très imprécise. Aussi avons nous pris comme valeur : 60 kcal/mole qui résulte du modèle adopté dans le chapitre suivant. Ceci nous a permis de recalculer le facteur préexponentiel. La loi obtenue coïncide bien avec celle obtenue par BRENNAN (12) :

$$Z(\text{atomes/cm}^2/\text{s}) = 1,6.10^{26} \exp\left(-\frac{61500}{RT}\right) p^{1/2} (\text{torr})$$

Par contre notre valeur du rendement de choc dans la zone d'ordre 1 est deux fois plus élevée que celle obtenue par BRENNAN et alii (12) et FABIAN et ROBERTSON (11).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 VANSELOW R. et SCHMIDT W.A. - Z. f. Naturf. 21a, 1960 (1966)
- 2 VANSELOW R. et SCHMIDT W.A. - Z. f. Naturf. 22a, 717 (1967)
- 3 LYON H.B. et SOMORJAI G.A. - J. Chem. Phys. 46, 2539 (1967)
- 4 TUCKER W.Jr - J. Appl. Phys., 35, 1897 (1964)
- 5 BRENNAN D., HAYWARD D.O. et TRAPNELL B.M.W. - Proc. Roy. Soc. A 256,
81 (1960)
- 6 EHRLICH G. - Adv. in Catalysis, 14, 255 (1963)
- 7 DEGRAS D.A. - Thèse, Paris (1966), rapport CEA R 3123
- 8 LAPUJOULADE J. - Sup. Nuovo Cimento, 5, 433 (1967)
- 9 TAYLOR G.B., KISTIAKOWSKY G.B. et PERRY J.H. - J. Phys. Chem. 34, 779
(1930)
- 10 FRYBURG G.C. et PETRUS H.M. - J. Electrochem. Soc. 108, 496 (1961)
- 11 FABIAN D.J. et ROBERTSON A.J.P. - Proc. Roy. Soc. A 237, 116 (1956)
- 12 BRENNAN D. et FLETCHER P.C. - Trans. Faraday Soc. 56, 1662 (1960)

CHAPITRE VI

INTERPRETATION

1 - RENDEMENT DE CHOC D'ADSORPTION

A haute température et basse pression, dans la zone où la vitesse d'atomisation est d'ordre 1, le seul produit désorbé de la surface est l'oxygène atomique. Dans ces conditions le rendement de choc d'atomisation représente la probabilité d'adsorption d'une molécule à la température de la paroi sur le filament chaud, c'est à dire le rendement de choc d'adsorption (1), (car en régime dynamique stationnaire la vitesse d'adsorption sur le filament est égale à la vitesse de désorption). A la précision de nos mesures, la probabilité d'adsorption est indépendante de la température du filament entre 293 et 1700°K (0,14 et 0,12). L'adsorption de l'oxygène sur le platine est donc un processus non activé *.

La constance initiale de la probabilité d'adsorption à température ambiante implique un précurseur qui peut se former sur les sites déjà occupés. Les molécules de précurseur servent de réservoir aux sites de chimisorption, ce qui entraîne l'indépendance initiale de la probabilité d'adsorption par rapport au degré de recouvrement (2) (à condition que la vitesse de passage de l'état précurseur à l'état chimisorbé soit grande). De plus, la valeur initiale de cette probabilité est compatible avec la formation d'un complexe de transition mobile qui aurait perdu un degré de liberté de rotation. L'expression théorique déterminée par HAYWARD et TRAPNELL (3) est :

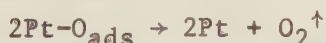
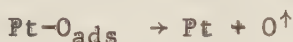
$$b = \left[\frac{h^2 \alpha}{8\pi^2 I k T} \right]^{1/2} \quad \text{VI,1}$$

h étant la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, I le moment d'inertie de la molécule gazeuse et α un facteur de symétrie. L'application de cette formule conduit à $b=0,12$ dans le cas de l'oxygène.

* Signalons que des mesures ultérieures directes de la probabilité d'adsorption initiale, jusqu'à 700°K, faites par J. FUSY, du laboratoire, ont confirmé ce fait.

En régime dynamique stationnaire à haute température (c'est à dire à faible degré de recouvrement) on observe la formation d'oxygène atomique avec une décroissance de l'ordre cinétique par rapport à la pression d'oxygène de la valeur 1 à la valeur 1/2, quand la pression d'oxygène (et donc le degré de recouvrement) augmente. A plus fort degré de recouvrement, nous n'avons pu mettre en évidence aucune désorption d'oxyde. Les seuls produits pouvant donc se désorber de la surface sont l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire. Nous ne pouvons mettre ce dernier en évidence en régime dynamique stationnaire car il est impossible de le distinguer de l'oxygène moléculaire incident. Par contre, ceci est possible en désorption éclair et ces expériences confirment bien les résultats attendus : on observe en effet une désorption d'oxygène moléculaire avec une cinétique d'ordre deux par rapport à la concentration superficielle, ce qui implique une désorption associative et donc une adsorption dissociative.

L'ensemble de ces résultats se traduit par le mécanisme réactionnel suivant :



et en régime dynamique stationnaire par le bilan de matière :

$$\frac{2p}{\sqrt{2\pi m_{\text{O}_2} kT_g}} b(n) = v_0 n \exp\left(-\frac{\chi}{RT}\right) + 2 v_{\text{O}_2} n^2 \exp\left(-\frac{E_{\text{O}_2}}{RT}\right) \quad \text{VI,2}$$

ou

$$\frac{2p}{\sqrt{2\pi m_{\text{O}_2} kT_g}} b(\theta) = v_0 n_s \theta \exp\left(-\frac{\chi}{RT}\right) + 2 v_{\text{O}_2} n_s^2 \theta^2 \exp\left(-\frac{E_{\text{O}_2}}{RT}\right) \quad \text{VI,3}$$

avec

$$\theta = \frac{n}{n_s} \quad (\text{degré de recouvrement})$$

Le premier membre représente la vitesse d'adsorption en atomes soit le nombre de chocs multiplié par un rendement b dépendant éventuellement du degré de recouvrement ; le second membre est la somme des vitesses de désorption sous forme atomique et moléculaire ; v_0 et v_{O_2} sont les facteurs préexponentiels, n_s le nombre de sites d'adsorption, χ et E_{O_2} les énergies d'activation de désorption atomique et moléculaire.

L'adsorption d'oxygène atomique n'étant pas activée, χ représente aussi la chaleur d'adsorption atomique ou l'énergie de la liaison $\text{Pt}-\text{O}_{\text{ads}}$.

En faisant un cycle de Born Haber, on voit que l'énergie de désorption moléculaire peut s'écrire :

où $E_{O_2} = 2\chi - D$ VI,4
 $D = 117$ kcal/mole représente l'énergie de dissociation de la
 molécule d'oxygène
 soit $\chi = 87,5$ kcal/atome gramme
 en prenant pour E_{O_2} notre résultat expérimental, 58 kcal/mole.

Le rapport des vitesses de désorption atomique et moléculaire

$$\frac{Z_{O_2}}{Z_O} = \frac{v_{O_2}}{v_O} n_S \theta \exp\left(\frac{-\chi+D}{RT}\right) \quad \text{VI,5}$$

avec

$$-\chi+D = 30 \text{ kcal/mole}$$

permet de vérifier que la désorption d'oxygène atomique est favorisée par une élévation de température et un abaissement du taux de recouvrement (soit également par un abaissement de pression).

Etudions successivement les cas où ce rapport est grand (> 100) ou faible (< 10^{-2}).

21 - CAS OU LA VITESSE DE DESORPTION ATOMIQUE EST NEGLIGEABLE

Le bilan de matière s'écrit alors :

$$\frac{2pb(\theta)}{\sqrt{2\pi m_{O_2} kT_g}} = 2 v_{O_2} n_S^2 \theta^2 \exp\left(-\frac{E_{O_2}}{RT}\right) \quad \text{VI,6}$$

soit

$$\theta = \left[\frac{pb(\theta) / \sqrt{2\pi m_{O_2} kT_g}}{v_{O_2} n_S^2 \exp\left(-\frac{E_{O_2}}{RT}\right)} \right]^{1/2} \quad \text{VI,7}$$

et

$$Z_O = \frac{v_O}{v_{O_2}^{1/2}} \left[\frac{b(\theta)}{\sqrt{2\pi m_{O_2} kT_g}} \right]^{1/2} p^{1/2} \exp\left(-\frac{D}{2RT}\right) \quad \text{VI,8}$$

Cette relation nous permet de vérifier que l'ordre de la vitesse d'atomisation par rapport à la pression d'oxygène est 1/2, (à condition bien sûr que $b(\theta)$ soit constant et égal à $b(o)$ ce qui sera discuté). D'autre part, l'énergie d'activation est égale à $D/2$ soit environ 60 kcal/mole, valeur qui nous a permis de déterminer la formule (V,2). Enfin, nous pouvons calculer le facteur préexponentiel v_O sachant que $v_{O_2} = 6 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $b(o) = 0,12$.

Nous avons trouvé expérimentalement (V,2) :

$$\frac{v_O}{v_{O_2}^{1/2}} \left[\frac{b(o)}{\sqrt{2\pi m_{O_2} kT_g}} \right]^{1/2} = 16.10^{25} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1/2}$$

soit :

$$\begin{aligned} v_0 &= 5,8 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \\ v_0 n_S &= 4,6 \cdot 10^{31} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ v_{O_2} &= 6 \text{ cm}^2/\text{s} \\ v_{O_2} n_S^2 &= 3,8 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

avec

$$n_S = 8 \cdot 10^{14} \text{ atomes/cm}^2$$

VI,9

Ainsi à partir de nos résultats expérimentaux : v_{O_2} , $b(o)$, $\chi(o)$ et n_S , nous avons pu déterminer l'ensemble des paramètres cinétiques intervenant dans la relation (VI,3) moyennant la seule connaissance de $D=117 \text{ kcal/mole}$.

On peut constater que $v_0 n_S$ et $v_{O_2} n_S^2$ sont environ 10^3 fois plus élevés que le facteur normal (10^{28}) (3), obtenu en faisant l'hypothèse d'un complexe de transition en équilibre avec les atomes adsorbés et dont la fonction de partition serait du même ordre de grandeur que celle des atomes adsorbés. Le complexe de transition est donc ici beaucoup plus mobile que les atomes adsorbés.

La relation (VI,7) nous permet de calculer le degré de recouvrement le plus fort auquel nous ayons travaillé. Ceci correspond (figure V,7) à $T=1370^\circ\text{K}$ et $p=10^{-4} \text{ torr}$ environ. On obtient ainsi $\theta \simeq 1,5 \cdot 10^{-3}$ et d'après la relation (VI,5) $Z_{O_2}/Z_0 \simeq 6,5$. Le nombre d'atomes se désorbant sous forme moléculaire est donc environ 13 fois plus important que le nombre d'atomes se désorbant directement sous forme atomique. Ceci justifie a posteriori l'approximation $Z_{O_2} \gg Z_0$ faite dans ce paragraphe et les conclusions qu'on en tire.

Par ailleurs, le degré de recouvrement trouvé ($1,5 \cdot 10^{-3}$) nous confirme que notre hypothèse $b(\theta)=b(o)$ est bien fondée si on se réfère aux résultats obtenus à la température ambiante (rendement de choc constant jusqu'à $\theta \simeq 30 \%$). Mais nous avons vu au paragraphe précédent que ceci pouvait s'interpréter par l'existence d'un état précurseur. Celui-ci doit sans doute disparaître à température plus élevée ce qui conduirait à une variation du rendement de choc de la forme :

$$b(\theta) = b(o) (1-\theta)^2$$

rendant compte du fait qu'il faut deux sites d'adsorption pour une molécule d'oxygène. Dans ces conditions l'ordre cinétique doit rapidement décroître en dessous de la valeur $1/2$ à des pressions supérieures à celles auxquelles nous avons travaillé.

22 - CAS OU LA VITESSE DE DESORPTION D'OXYGENE MOLECULAIRE EST NEGLIGEABLE

Ceci se produit à haute température et faible pression.

Dans ce cas le bilan de matière s'écrit :

$$\frac{2pb(\theta)}{\sqrt{2\pi m_{O_2} kT_g}} = v_0 n_S \theta \exp\left(-\frac{\chi}{RT}\right) \quad \text{VI,10}$$

soit

$$Z_0 = \frac{2pb(\theta)}{\sqrt{2\pi m_{O_2} kT_g}} \quad \text{VI,11}$$

L'approximation $b(\theta)=b(o)$ étant vérifiée dans le cas précédent le sera a fortiori ici. Ainsi pour $Z_{O_2}/Z_0 < 10^{-2}$ la relation (VI,5) nous donne $\theta \approx 2.10^{-6}$ à 1370°K. Ceci conduit d'après la relation (VI,10) à $p \approx 10^{-8}$ torr. Ceci nous permet de vérifier que dans cette zone l'ordre cinétique est 1 et a posteriori que le rendement de choc d'adsorption est bien égal au rendement de choc d'atomisation.

Ces considérations nous montrent que le modèle proposé rend compte qualitativement de l'ensemble des résultats expérimentaux observés à faible degré de recouvrement. Ceci nous permet de tenter de retrouver numériquement l'ensemble de ces résultats.

23 - CAS GENERAL

Le bilan de matière global (VI,3) nous permet de tirer :

$$\theta = \frac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 16 \frac{p}{\sqrt{2\pi m_{O_2} kT_g}} b(o) v_{O_2} \exp\left(\frac{D}{RT}\right)}}{4 v_{O_2} n_S \exp\left(-\frac{\chi-D}{RT}\right)} \quad \text{VI,12}$$

et

$$Z_0 = \frac{v_0 \exp\left(-\frac{D}{RT}\right)}{4 v_{O_2}} \left[-v_0 + \sqrt{v_0^2 + \frac{16p}{\sqrt{2\pi m_{O_2} kT_g}} b(o) v_{O_2} \exp\left(\frac{D}{RT}\right)} \right] \quad \text{VI,13}$$

A l'aide de cette dernière équation nous pouvons reconstruire nos courbes (V,7) représentant la vitesse d'atomisation en fonction de la pression. En prenant les valeurs v_0 et v_{O_2} déterminées directement à partir des résultats expérimentaux (VI,9) l'accord n'est pas excellent entre les courbes théoriques et les résultats expérimentaux. Aussi avons nous optimisé le facteur v_0 . (Ceci revient à optimiser le rapport v_0/v_{O_2} dans la zone d'ordre 1/2 et ne peut donc pas conduire à une meilleure approximation des facteurs v_0 et v_{O_2}). La figure (VI,1) montre les résultats obtenus avec la valeur $2,13.10^{16} \text{ s}^{-1}$ en conservant $v_{O_2}=6 \text{ cm}^2/\text{s}$. On voit que dans ce cas l'accord est très bon. L'écart entre les valeurs $5,8.10^{16}$ et $2,13.10^{16} \text{ s}^{-1}$ est sensible mais encore satisfaisant vu l'erreur généralement admise sur les facteurs préexponentiels (une puissance de 10) d'autant plus que v_0 et v_{O_2} ont été déterminés par des méthodes différentes et sur des appareils différents. Ceci confirme donc bien que

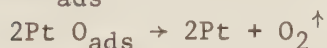
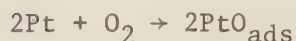
le mécanisme proposé rend compte des résultats expérimentaux.

Malgré tout nous pouvons en imaginer un autre :



Dans ce cas BRENNAN (4) a montré qu'il y avait également passage de l'ordre 1 à l'ordre 1/2 mais aux forts degrés de recouvrement ce qui est incompatible avec nos expériences de désorption éclair. De plus, ce mécanisme ne rend pas compte de l'égalité entre le rendement de choc d'adsorption et le rendement de choc d'atomisation ni de l'énergie d'activation D/2 dans la zone d'ordre 1/2. Ces remarques nous conduisent à rejeter ce mécanisme.

En conclusion, nous pouvons noter que le mécanisme :



associé aux valeurs $b(\text{o})=0,12$ et $\chi(\text{o})=87,5$ kcal/atome, rend compte de l'ensemble des résultats expérimentaux observés. Pour que cette étude soit complète, il nous faudrait justifier le fait qu'on n'observe pas d'oxydation du platine dans nos conditions expérimentales. Ceci sera fait dans la dernière partie après que nous ayons proposé un mécanisme d'oxydation des métaux de transition.

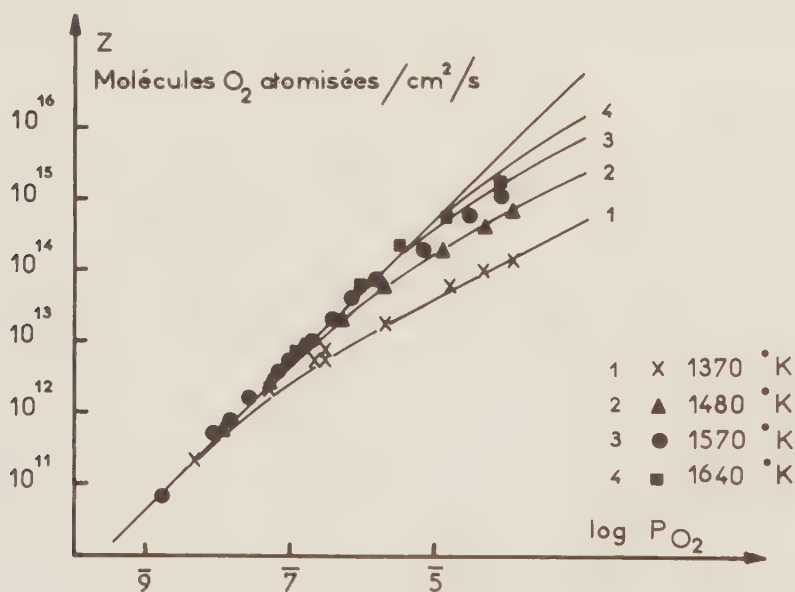


Figure VI,1 - Vitesse d'atomisation en fonction de la pression :
courbes théoriques et points expérimentaux

BIBLIOGRAPHIE

- 1 BRENNAN D. et FLETCHER P.C. - Proc. Roy. Soc., A 250, 389 (1959)
- 2 EHRLICH G. - J. Phys. Chem. Solids 1, 3 (1956)
- 3 HAYWARD D.O. et TRAPNELL B.M.W. - Chemisorption, Butterworths, London (1964)
- 4 BRENNAN D. - Advances in Catalysis 15, 1 (1964)

QUATRIEME PARTIE

INTERACTIONS OXYGENE-RHENIUM

RESUME

Les interactions de l'oxygène avec le rhénium à haute température ($> 1300^{\circ}\text{K}$) et basse pression ($< 10^{-3}$ torr) se caractérisent par la formation de trioxyde ReO_3 , à fort degré de recouvrement de la surface en oxygène, et par l'atomisation de l'oxygène à plus faible degré de recouvrement. Des expériences de désorption éclair et de potentiel de sortie associées aux mesures faites directement en régime dynamique stationnaire à haute température nous ont permis de montrer que le mécanisme réactionnel suivant rend compte de l'ensemble des résultats observés, à condition de l'associer à une énergie Re-O_{ads} décroissant avec le degré de recouvrement :



QUATRIEME PARTIE

INTERACTIONS OXYGENE-RHENIUM

CHAPITRE VII - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - REGIME DYNAMIQUE STATIONNAIRE

- 11 - Sublimation du rhénium
- 12 - Oxydation du rhénium
- 13 - Atomisation de l'oxygène sur le rhénium

2 - DESORPTION ECLAIR

- 21 - Espèces désorbées après adsorption à la température ambiante
- 22 - Cinétique de désorption
- 23 - Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température d'adsorption

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE VIII - INTERPRETATION

1 - ATOMISATION DE L'OXYGENE

2 - MECANISME D'OXYDATION

- 21 - Attaque directe
- 22 - Réaction superficielle

3 - POTENTIEL DE SORTIE

4 - DESORPTION ECLAIR D'OXYDES

5 - MECANISME D'INTERACTION OXYGENE-RHENIUM A HAUTE TEMPERATURE

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE VII

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les expériences dont les résultats sont exposés dans ce chapitre ont été effectuées dans l'appareil "en vision directe" décrit précédemment.

Dans un premier paragraphe, nous présenterons les résultats obtenus en régime dynamique stationnaire à haute température. Rappelons que dans ce cas, nous avons utilisé une chambre réactionnelle permettant de travailler jusqu'à des pressions de l'ordre de 10^{-4} torr. Ces expériences ont été effectuées sous une pression stationnaire d'argon de 10^{-8} torr environ de manière à corriger les éventuelles dérives de signal dues au montage électronique.

Dans le second paragraphe seront exposés les résultats relatifs aux expériences de "désorption éclair", menées, en général, sans la chambre réactionnelle.

1 - REGIME DYNAMIQUE STATIONNAIRE

Les phénomènes observés sont de trois ordres : sublimation du rhénium indépendante de la présence d'oxygène, oxydation du rhénium en ReO_2 ou ReO_3 et atomisation de l'oxygène.

Notons également la formation de Re_2O_7 et HReO_4 sur les parois de la chambre réactionnelle. Si on coupe brusquement l'introduction d'oxygène ou si l'on abaisse rapidement la température du ruban le flux de Re_2O_7 ne diminue que très lentement pour ne s'annuler qu'après plusieurs minutes contrairement au flux de ReO_3 par exemple qui s'annule instantanément. D'autre part, si on chauffe le ruban à très haute température, en l'absence d'oxygène, Re_2O_7 apparaît à nouveau lentement. Ces deux constatations expérimentales sont bien interprétables par formation de Re_2O_7 sur les parois de la chambre réactionnelle (réaction de ReO_3 ou Re avec l'oxygène incident ou l'oxygène atomique issu du ruban) cet oxyde pouvant par la suite se sublimer quand il est chauffé par le rayonnement du ruban réactionnel. En effet, Re_2O_7 a une tension de vapeur très importante dès 300°C (1).

Notons que la formation de Re_2O_7 sur le ruban peut paraître très improbable à priori car elle nécessiterait un mécanisme faisant appel à un nombre important de partenaires. Toutefois, dans le cas du tungstène, SCHISSEL et TRULSON (2) ont observé W_3O_9 à des degrés de recouvrement voisin de l'unité (haute pression, basse température). Tous nos essais de mise en évidence de Re_2O_7 en ce sens ont été négatifs.

Le flux^{de} HReO_4 est relativement important quand l'enceinte n'a pas été étuvée, c'est à dire quand la pression d'eau dans l'enceinte est importante. Après étuvage, il disparaît presque totalement. Il se forme donc vraisemblablement par action de Re_2O_7 et de la vapeur d'eau sur les parois de la chambre réactionnelle selon la réaction :



Notons que c'est sans doute ce corps qu'a observé STUDIER (3) et non ReO_4 qui serait très instable.

11 - SUBLIMATION DU RHENIUM

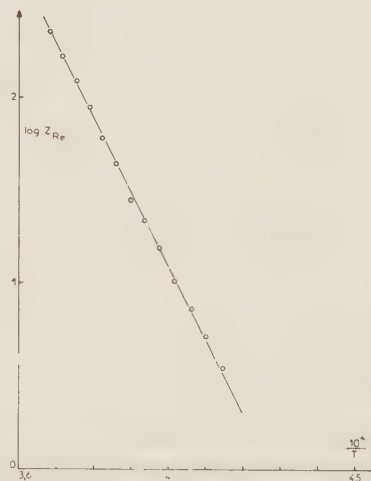
Nous avons tracé sur la figure VII,1 le logarithme de la vitesse de sublimation (avec une origine arbitraire) en fonction de l'inverse de la température ($Z_{\text{Re}} \sim I_{\text{Re}} T^{1/2} \exp(-L/RT)$). On obtient une droite de pente $-L/R$ d'après les relations :

$$\frac{d \log p_{\text{Re}}}{d(1/T)} = - \frac{L}{R}$$

$$Z_{\text{Re}} = \frac{p_{\text{Re}}}{\sqrt{2 \pi m_{\text{Re}} k T}}$$

VII,1

Figure VII,1 - Vitesse de sublimation du rhénium (origine arbitraire) en fonction de l'inverse de la température



p_{Re} étant la tension de vapeur du rhénium, L sa chaleur latente de sublimation, R la constante des gaz parfaits, k la constante de Boltzmann et Z_{Re} la vitesse de sublimation.

Nous trouvons : $L = 185 \pm 5$ kcal/mole

ce qui est égal à la valeur généralement admise (4).

Connaissant la tension de vapeur du rhénium, nous pouvons alors étalonner le spectromètre de masse non seulement pour le rhénium mais aussi pour ses oxydes d'après la relation (IV,9).

12 - OXYDATION DU RHENIUM

Nous avons fait cette étude dans un domaine de pression allant de $5 \cdot 10^{-6}$ à $3 \cdot 10^{-4}$ torr et à des températures comprises entre 1400 et 2500°K. On voit sur la figure (VII,2) que le produit principal est ReO_3 . Sa vitesse de formation passe par un maximum quand la température augmente. L'énergie d'activation apparente dans la région des basses températures est de 30 kcal/mole environ. Si on représente le logarithme de la vitesse d'oxydation en fonction du logarithme de la pression d'oxygène (figure VII,3), on voit qu'aux basses températures l'ordre apparent est voisin de 0,8 ; il tend vers des valeurs légèrement supérieures à 2 aux températures élevées. Ces valeurs sont en accord avec la plupart de celles déterminées dans la littérature (5,6,7) sauf en ce qui concerne l'ordre à haute température. En effet ROVNER et coll. (7) trouvent une décroissance de l'ordre à haute température après un maximum à 1,5 environ.

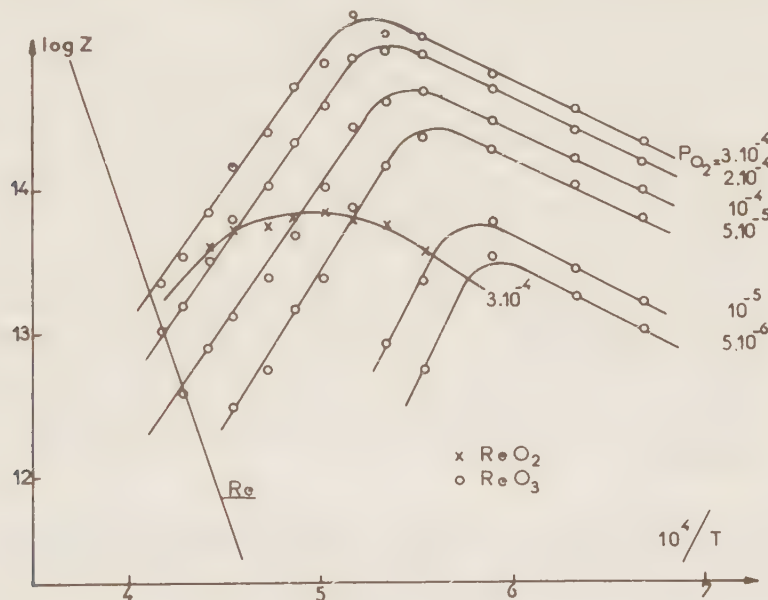
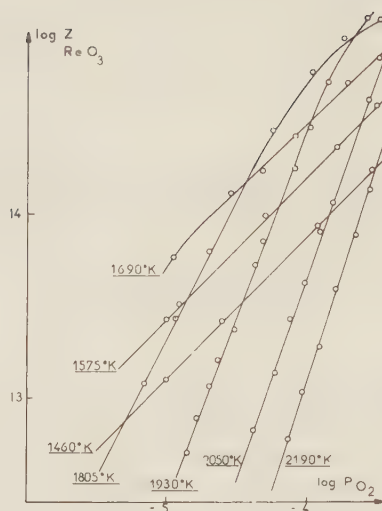


Figure VII,2 - Flux de vaporisation du rhénium (en atomes/cm²/s) et des oxydes (en molécules/cm²/s) en fonction de l'inverse de la température

Figure VII,3 - Vitesse de formation de ReO_3 (en molécules/cm²/s) en fonction de la pression (en torr)



En ce qui concerne le rendement de choc au maximum d'oxydation, les résultats sont par contre très divergents. Nous trouvons quand à nous la valeur $2 \cdot 10^{-2}$ (constante quelle que soit la pression) ; elle est compatible avec celle de ROVNER et coll (7) qui ont opéré par une méthode analogue à la nôtre. Les résultats obtenus par d'autres méthodes sont supérieurs et varient de $7 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-1} (5,6,8). Nous avons alors fait des essais gravimétriques. Le ruban étant maintenu suffisamment longtemps à une température et une pression d'oxygène données, une pesée avant et une autre après doivent conduire au rendement de choc. Les résultats sont malheureusement très dispersés (de $2 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$) mais conduisent à des valeurs proches de celles que nous avons déterminées directement. Le manque de précision est dû non seulement à la difficulté de maintenir la température et la pression constantes pendant des temps relativement longs mais aussi, et nous nous en sommes rendu compte au cours de ces manipulations, à la position du ruban dans la chambre réactionnelle ce qui conduit à penser que la pression n'est pas tout à fait isotrope à l'intérieur de celle-ci.

Toutefois, ces valeurs ne sont pas en contradiction avec les nôtres. Ces expériences mettent bien en évidence les problèmes que pose la détermination d'un rendement de choc, la nature des précautions à prendre et les incertitudes qui entachent les valeurs de la littérature. (Dans la discussion du chapitre suivant, nous serons en mesure d'avancer un nouvel argument pour montrer que le rendement de choc ne peut être

qu'au maximum égal à 2 ou 3.10^{-2}).

Comme produit secondaire, notons la formation de ReO_2 à plus haute température mais en quantités beaucoup plus faibles. Les valeurs de la vitesse de formation de ReO_2 ont été obtenues par soustraction du signal total correspondant à ReO_2 et du signal provenant du fragment de ReO_3 . Ces résultats manquent donc notablement de précision.

13 - ATOMISATION DE L'OXYGENE SUR LE RHENIUM

Les points des figures (VII,4) et (VII,5) représentent nos résultats expérimentaux concernant la vitesse d'atomisation en fonction de la pression d'oxygène à différentes températures T et l'inverse.

A haute température et basse pression l'ordre cinétique par rapport à la pression d'oxygène est 1 ; il diminue quand la température diminue ou lorsque la pression augmente.

Dans la région d'ordre 1, le degré de recouvrement est pratiquement nul ; le rendement de choc d'atomisation doit être égal au rendement de choc d'adsorption à degré de recouvrement nul $b(o)$ (9), c'est à dire que toute molécule d'oxygène qui s'adsorbe se désorbe sous forme d'oxygène atomique.

Comme nos mesures de vitesse d'adsorption sont trop peu précises, nous avons utilisé pour $b(o)$ la valeur 0,3 déterminée sur film de rhénium pour EHRHARDT (10) à température ambiante. Cette valeur est compatible avec la valeur 0,27 déterminée directement à haute température par ROVNER et coll. (7) et avec la valeur 0,3 déterminée à 298 et 1000°K par GASSER et MARSAY (11). (Ceci confirme que l'adsorption n'est pas activée). Cette valeur nous permet d'étalonner nos résultats déterminés expérimentalement dans une échelle arbitraire.

Comme dans le cas du platine, le principe même de nos manipulations nous empêche de voir si une partie de l'oxygène adsorbé se désorbe sous forme d'oxygène moléculaire ; en effet on ne peut distinguer l'oxygène moléculaire incident de l'oxygène moléculaire éventuellement désorbé de la surface du rhénium.

2 - DESORPTION ECLAIR

21 - ESPECES DESORBEES APRES ADSORPTION A LA TEMPERATURE AMBIANTE

Nous avons observé essentiellement de l'oxygène atomique, de l'oxygène moléculaire et du trioxyde ReO_3 . A forte pression d'adsorption (10^{-4} torr) c'est à dire en conservant la chambre réactionnelle, et après des temps longs (de 15 à 20 minutes), nous avons aussi observé la désorption de faibles quantités de Re_2O_7 qui proviennent sans doute de la con-

Figure VII,4 - Vitesse d'atomisation de l'oxygène sur le rhénium (en atomes par cm^2/s) en fonction de la pression (en torr)

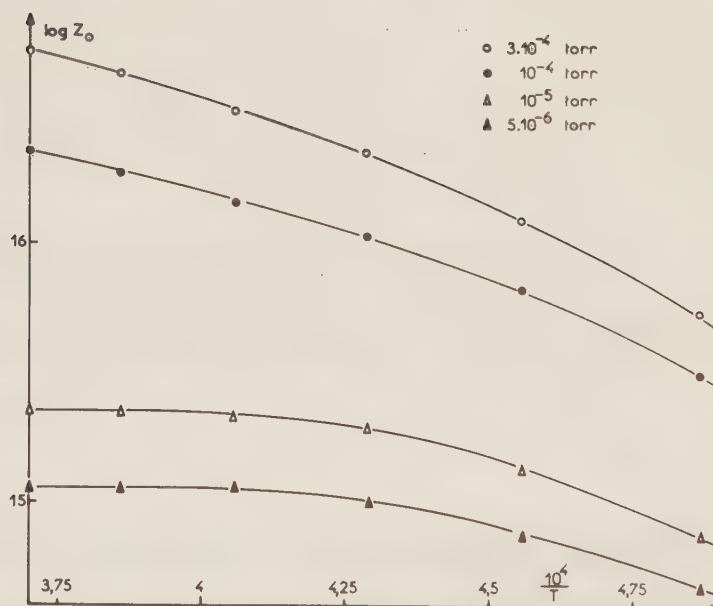
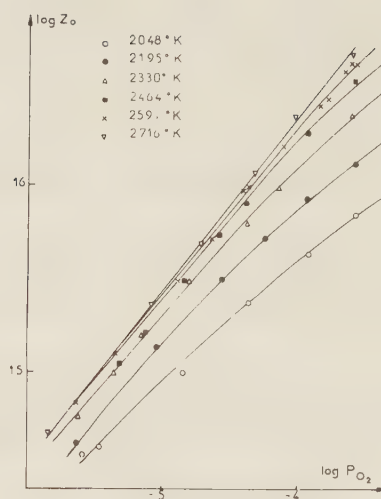


Figure VII,5 - Vitesse d'atomisation de l'oxygène (en atomes/ cm^2/s) sur le rhénium en fonction de l'inverse de la température

densation de l'heptoxyde gazeux présent dans la chambre réactionnelle.

A faible degré de recouvrement initial, il n'y a pas de désorption d'oxyde mais uniquement d'oxygène atomique et moléculaire. Lorsque l'on augmente le degré de recouvrement, l'apparition d'oxydes (à plus faible température) s'accompagne d'une constance de la quantité d'oxygène atomique désorbé. Ceci est représenté sur la figure (VII,6) où l'on voit les quantités d'oxygène atomique et d'oxydes désorbés (en unités arbitraires) en fonction du temps d'adsorption. Le schéma (VII,7) représente qualitativement l'allure des courbes de désorption quand la surface est saturée en oxygène.

L'oxygène moléculaire provient de la recombinaison des atomes d'oxygène sur les parois de l'enceinte à vide. En effet le tracé des courbes de désorption de l'oxygène atomique et moléculaire montre qu'elles coïncident parfaitement lorsque l'on ajuste les maxima à la même hauteur. Toute désorption moléculaire serait favorisée par les degrés de recouvrement élevés. L'absence de délai entre l'apparition de l'oxygène moléculaire et atomique infirme donc cette possibilité.

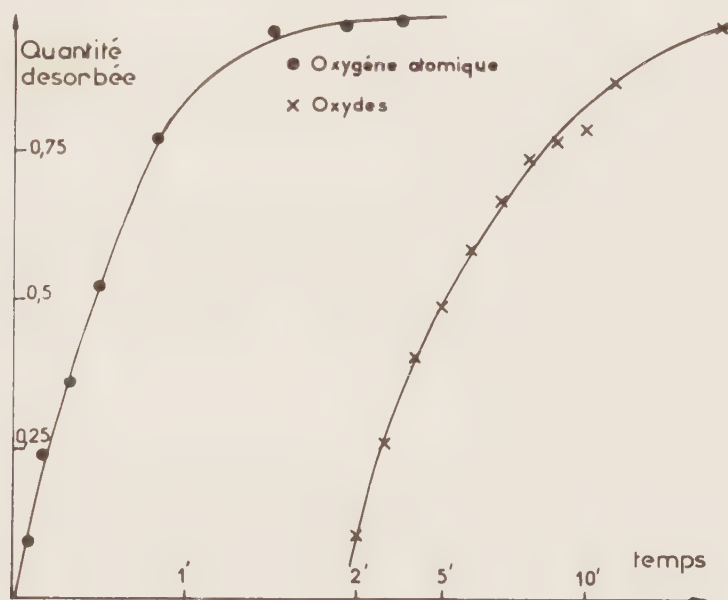


Figure VII,6 - Quantités d'oxygène atomique et d'oxyde désorbées (en unités arbitraires) en fonction du temps d'adsorption sous $3,75 \cdot 10^{-8}$ torr

(Nota : les deux courbes sont tracées dans deux échelles de temps différentes. Celles-ci coïncident pour $t=2'$)

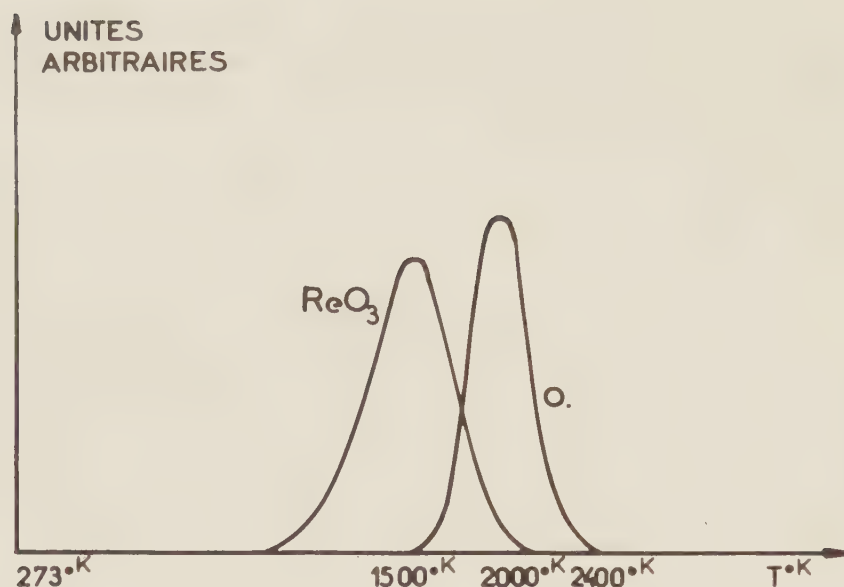


Figure VII,7 - Allure des courbes de désorption à saturation de la surface

22 - CINETIQUE DE DESORPTION

Nous nous intéresserons essentiellement au cas de l'oxygène atomique dont une courbe de désorption est représentée sur la figure (VII,8). L'oxygène étant chimisorbé sous forme atomique sa vitesse de désorption doit être du premier ordre par rapport à la concentration superficielle n , ce qui nous conduit à porter sur un graphique

$$\log \left(- \frac{1}{n} \frac{dn}{dt} \right) \text{ vs } \frac{1}{T}$$

La figure (VII,9) représente à titre d'exemple les résultats obtenus lorsque la quantité d'oxygène atomique désorbée est maximale. On constate que la courbe présente une forme sigmoïde commune à toutes les courbes quel que soit le degré de recouvrement initial. L'énergie d'activation de désorption n'est donc pas constante. La variation de cette énergie avec le degré de recouvrement (ou la concentration superficielle) est obtenue aisément sur la courbe à degré de recouvrement maximum si l'on admet que le facteur de fréquence ν_0 est constant. L'extrapolation de la zone de basse température (entre 1800 et 2000°K) conduit à une valeur de $\nu_0 = 2,8 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ qui permet de calculer en tout point une énergie d'activation. Celle-ci varie linéairement avec la concentration superficielle (figure (VII,10)) :

$$X = 127 (\pm 5) - 19 \frac{n}{n_1} \text{ kcal/atomes} \quad \text{VII,2}$$

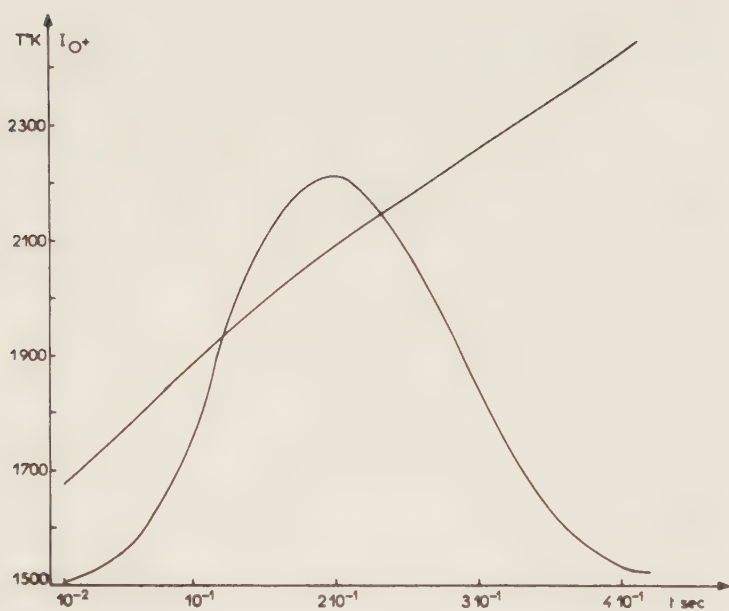


Figure VII,8 - Courbe de désorption d'oxygène atomique ($I_O +$ en unités arbitraires) et courbe de montée en température en fonction du temps

Figure VII,9 - $\log \left(-\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} \right)$
en fonction de l'inverse de la température dans le cas où la quantité d'oxygène atomique désorbée est maximale



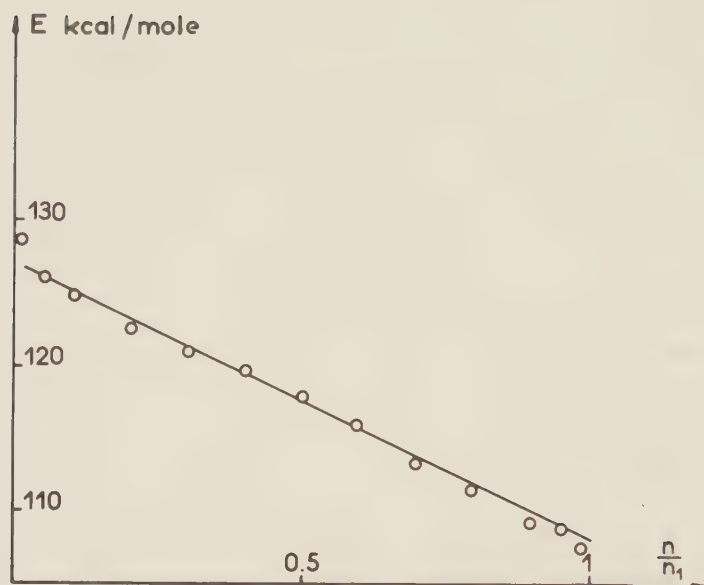


Figure VII, 10 - Variation de l'énergie d'activation de désorption de l'oxygène atomique en fonction de n/n_1 (n : concentration superficielle d'atomes, n_1 : nombre maximal d'atomes d'oxygène désorbable par cm^2)

n_1 étant le nombre maximal d'atomes d'oxygène désorbés par cm^2 de surface. Cette quantité $n/n_1 = \theta_1$ diffère du degré de recouvrement $\theta = n/n_s$ (n_s étant le nombre de sites d'adsorption) car la fraction $n_s - n_1$ des atomes chimisorbés se désorbe sous forme d'oxyde (uniquement, rappelons-le, quand la concentration superficielle dépasse n_1 et non dès le début de l'adsorption).

A partir de ces valeurs on peut reconstruire les courbes $\log(-(1/n)dn/dt)$ vs $1/T$ obtenues expérimentalement à partir de degrés de recouvrement plus faibles. On voit (figure VII, 11) que, à la précision de nos mesures, l'accord entre ces courbes calculées et les résultats expérimentaux est bon, ce qui confirme les résultats expérimentaux obtenus ci-dessus.

La valeur initiale de l'énergie de liaison, ou la valeur moyenne, sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature résumées dans le tableau suivant :

TABLEAU VII,1

Méthode	Energie d'activation	Référence
Emission électronique	135 à $\theta = 0$	(12)
Emission électronique	127 valeur moyenne	(13)
Reflexion d'un faisceau moléculaire	127 valeur moyenne	(14)
Présent travail	127 à $\theta = 0$	

Figure VII,11 - $\log \left(-\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} \right)$
 en fonction de l'inverse de la
 température à différentes con-
 centrations superficielles ini-
 tiales : courbes théoriques et
 points expérimentaux



Un exemple de courbes de désorption d'oxydes enregistré par le courant dû à l'ion ReO_3^+ est donné sur la figure (VII,12). Quand le degré de recouvrement augmente, on voit se peupler successivement deux états : d'abord le plus important noté 3 puis l'état noté 2. En adsorbant pendant des temps beaucoup plus importants, il apparaît à plus basse température Re_2O_7 dont le pic fragment est noté 1. L'accident 4 n'est pas dû à un état supplémentaire mais à la brusque diminution de la vitesse de désorption d'oxyde par suite du début de désorption sous forme d'oxygène atomique.

L'analyse de cette courbe nécessite la connaissance du mécanisme de désorption de ReO_3 . Nous l'aborderons dans la partie suivante.

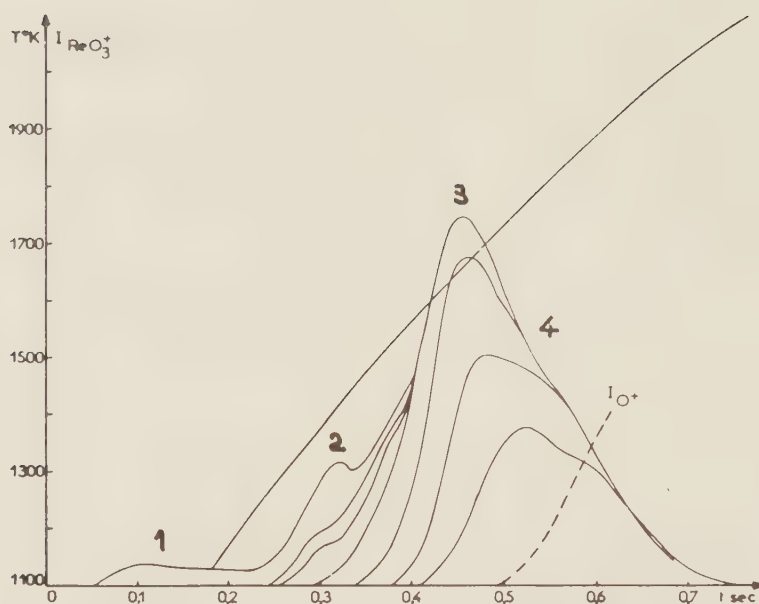


Figure VII,12 - Courbes de désorption d'oxyde à différents taux de recouvrement initiaux ($I_{\text{ReO}_3^+}$ en unités arbitraires) et courbe de montée en température en fonction du temps

Notons toutefois dès maintenant que, mis à part l'état 2 qui apparaît à de très forts degrés de recouvrement et en faibles quantités, les courbes de désorption d'oxyde comme celles d'oxygène atomique ne font apparaître qu'un seul état d'adsorption ce qui infirme l'hypothèse de deux états faite par ROVNER et alii (7) et est confirmé par OLLIS et alii (14). Dans ces conditions, on a de bonnes raisons de penser que la loi (VII,2) de variation de l'énergie de liaison ReO_{ads} peut être extrapolée jusqu'à un degré de recouvrement voisin de l'unité. Nos étalonnages nous donnent 4 ± 10^{14} atomes d'oxygène qui se désorbent sous forme d'oxyde. La quantité totale d'oxygène adsorbée étant $1,3 \cdot 10^{15}$ atomes par cm^2 (15) la quantité d'oxygène se désorbant sous forme atomique lors d'un flash est $9 \pm 1 \cdot 10^{14}$ atomes/ cm^2 . On peut donc écrire la variation de l'énergie sous les formes :

$$E = 127 (\pm 5) - 27,5 (\pm 3) \theta \text{ kcal/atome} \quad \text{VII,3}$$

ou
$$E = 127 (\pm 5) - 21,2 (\pm 2,3) \cdot 10^{-15} n \text{ kcal/atome} \quad \text{VII,4}$$

θ étant le degré de recouvrement de la surface en oxygène atomique et n la concentration superficielle (atomes/ cm^2).

23 - VARIATION DE LA QUANTITE ADSORBEE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'ADSORPTION

La quantité maximale d'oxygène atomique désorbée reste constante quelle que soit la température d'adsorption, par contre la quantité d'oxyde désorbée commence à croître à partir de 700°K environ. Cela se poursuit jusqu'à 1000°K, température à partir de laquelle les produits commencent à se désorber. A partir de cette température, on observe donc une décroissance plus ou moins rapide selon la pression d'oxygène. La figure (VII,13) représente une telle courbe obtenue avec une pression de 4.10^{-6} torr d'oxygène environ.

A 1000°K on observe une augmentation de près de 40 % de la quantité d'oxyde désorbée.

Ce résultat est compatible avec les résultats de diffraction des électrons lents sur le plan basal (0001) (16). En effet à la température ambiante une structure (2x2) se superpose à la structure (1x1) du réseau du rhénium. Ceci indique donc une insaturation de la surface (stoechiométrie ReO_x avec $x < 1$). Par contre, cette structure (2x2) disparaît totalement lors d'adsorption d'oxygène à des températures de l'ordre de 1000°K ce qui indique une stoechiométrie ReO .

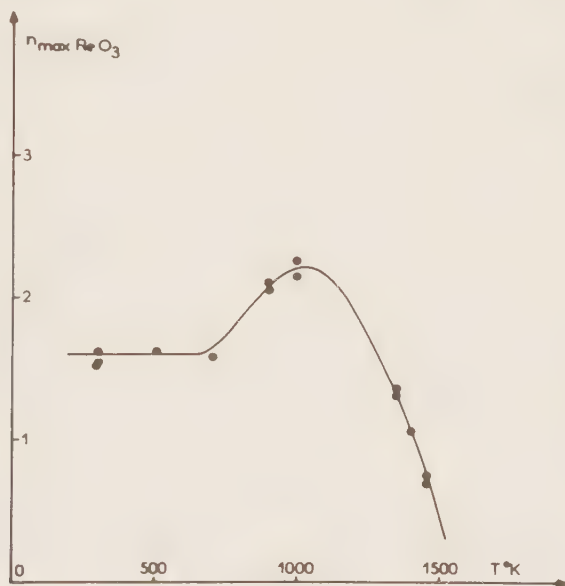


Figure VII,13 - Quantité maximale d'oxyde désorbée (en unités arbitraires) en fonction de la température d'adsorption sous 4.10^{-6} torr d'oxygène

Bien que les deux états 2 et 3 signalés au paragraphe précédent soient très peu séparés, il semble pourtant que l'augmentation se fasse surtout sur l'état 2, c'est à dire l'état de basse énergie.

En conclusion de cette étude expérimentale, nous pouvons comparer les résultats expérimentaux obtenus sur rhénium à ceux obtenus sur platine. Les différences sont de trois natures :

- apparition d'oxyde en quantités prépondérantes à partir de taux de recouvrement qu'on peut chiffrer grossièrement à 0,7 d'après les expériences de désorption éclair ;

- absence d'oxygène moléculaire en désorption éclair ;

- atomisation de l'oxygène jusqu'à des taux de recouvrement voisins de 0,7 alors que pour le platine cela se limitait à 10^{-2} dans notre étude. Dans l'interprétation des résultats d'atomisation, il nous faudra donc tenir compte des variations du rendement de choc d'adsorption et de l'énergie d'activation de désorption avec le degré de recouvrement ce qui était inutile dans le cas du platine car nous nous limitons à $\theta < 10^{-2}$.

BIBLIOGRAPHIE

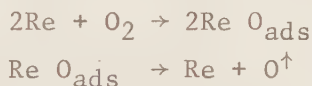
- 1 TRIBALAT S. - Rhenium et Technetium, Gauthiers Villars, Paris (1957)
- 2 SCHISSEL P.O. et TRULSON O.C. - J. Chem. Phys. 43, 737 (1965)
- 3 STUDIER M.H. - J. Phys. Chem. 66, 189 (1962)
- 4 VEDENEYEV V.I., GURVICH L.V., KONDRAT'YEV V.N., MEDVEDEV V.A. et FRANKEVICH Ye.L. - Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities, Edwards Arnolds Publ., London (1966)
- 5 CASSUTO A. et MIHE J.P. - C.R. 266, 863 (1968)
- 6 HAMAMURA T. et TOMITA G. - Bull. Chem. Soc. Japan 40, 1066 (1967)
- 7 ROVNER L.H., DROWART A., DEGREVE F. et DROWART J. - Final Report, AF 61 (052) 700
- 8 WEBER B., FUSY J. et CASSUTO A. - Récent développements in mass spectroscopy 1319, K. OGATA et T. HAYAKAWA ed., University of Tokyo Press (1970)
- 9 BRENNAN D. - Advances in Catalysis 15, 1 (1964)
- 10 EHRHARDT J.J. - Communication personnelle
- 11 GASSER R.P.H. et MARSAY C.J. - Surface Science 20, 107 (1970)
- 12 CASSUTO A., PENTENERO A. et LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 10, 1113 (1965)
- 13 GREAVES W. et STICKNEY R.E. - Surface Science 11, 395 (1968)
- 14 OLLIS D., LINTZ H.G., PENTENERO A. et CASSUTO A. - Surface Science 26, 21 (1971)
- 15 FUSY J. - Communication personnelle
- 16 FARNSWORTH H.E. et ZEHNER D.M. - Surface Science 17, 7 (1969)

CHAPITRE VIII

INTERPRETATION

1 - ATOMISATION DE L'OXYGENE

Dans ce paragraphe, nous nous placerons dans le cas où la vitesse d'oxydation est négligeable devant la vitesse d'atomisation. Presque tous nos résultats expérimentaux d'atomisation vérifient cette condition. Nous mettrons à l'épreuve un mécanisme analogue à celui du platine : c'est à dire adsorption dissociative et désorption atomique. Ceci est d'ailleurs confirmé par la cinétique d'ordre 1 à haute température et basse pression. Les différences essentielles viennent du fait que sur le rhénium l'atomisation se poursuit jusqu'à des degrés de recouvrement importants et que, de plus, la désorption moléculaire représente un processus négligeable, comme nous l'avons vu expérimentalement. Il nous faut alors tenir compte des variations du rendement de choc b et de l'énergie de liaison Re-O avec le degré de recouvrement. En fait, dans ce paragraphe nous utiliserons $\theta_1 = n/n_1$, n_1 étant le nombre maximal d'atomes d'oxygène pouvant se désorber de la surface sous forme atomique, ceci dans le but d'utiliser directement les résultats obtenus en désorption éclair d'oxygène atomique. Dans ces conditions le mécanisme :



se traduit, en régime dynamique stationnaire par le bilan de matière suivant :

$$\frac{2p}{\sqrt{2\pi m_{\text{O}_2} k T_g}} b(\theta_1) = v_0 n_1 \theta_1 \exp\left(-\frac{\chi(\theta_1)}{RT}\right) \quad \text{VIII,1}$$

avec

$$b(\theta_1) = b(0) (1-\theta_1)^2 \quad \text{VIII,2}$$

Ceci rend compte du fait qu'il faut deux sites d'adsorption pour une molécule d'oxygène (cette dernière expression sera discutée par la suite).

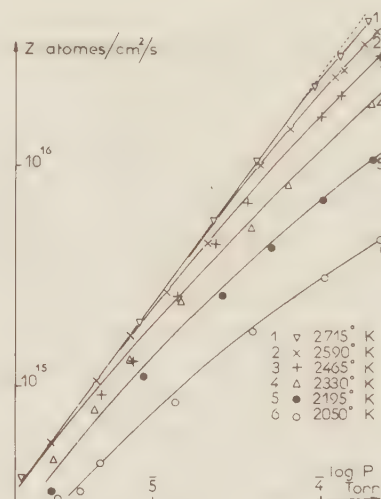
La relation (VIII,1) permet de calculer θ_1 et donc la vitesse d'atomisation à une température et une pression donnée. A l'aide de

cette équation, on ne peut pas rendre compte des résultats expérimentaux en prenant une énergie d'activation constante ce qui a conduit les auteurs précédents (1) à introduire un deuxième état à énergie d'activation plus faible comme dans le cas du tungstène (2). Par contre en utilisant la relation (VII,2) :

$$\chi = 127 - 19 \theta_1 \text{ kcal/atome}$$

déterminée par désorption éclair et la valeur $v_0 n_1 = 8,5 \cdot 10^{27} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, on voit sur la figure (VIII,1) que l'accord est excellent entre les points expérimentaux et les courbes théoriques.

Figure VIII,1 - Vitesse d'atomisation de l'oxygène sur le rhénium en fonction de la pression (courbes calculées et points expérimentaux)



Le point le plus discutable est l'utilisation de la loi (VIII,2). En effet en toute rigueur il faudrait utiliser $b(\theta) = b(0)(1-\theta)^2$,

θ étant le degré de recouvrement réel de la surface. Mais ceci compliquerait singulièrement les calculs du fait du mauvais étalonnage relatif entre les résultats d'atomisation et d'oxydation. En fait, l'écart entre ces deux lois ne devient important qu'aux forts degrés de recouvrement et nous avons vérifié que des lois de décroissance différentes (par exemple linéaire) permettraient également de rendre compte des résultats en ajustant le facteur préexponentiel $v_0 n_1$.

Le mécanisme réactionnel proposé rend donc compte des résultats expérimentaux à condition de l'associer à une énergie d'activation décroissant avec le degré de recouvrement, mais il ne permet pas (comme dans le cas du platine d'ailleurs) de préciser la variation exacte de la loi d'adsorption avec le degré de recouvrement.

La formation de ReO_3 à partir d'oxygène chimisorbé (en un seul état énergétique d'après les manipulations de désorption éclair) peut être envisagée par deux mécanismes extrêmes. Dans le premier une molécule d'oxygène moléculaire de la phase gazeuse pourrait réagir directement lors d'un choc au voisinage d'un atome d'oxygène chimisorbé et former l'oxyde qui se désorberait. Nous appellerons ce mécanisme attaque directe. Dans la seconde possibilité, trois atomes d'oxygène chimisorbés réagiraient avec un atome de métal. Nous l'appellerons réaction superficielle. Etudions successivement les conséquences de ces deux mécanismes.

21 - ATTAQUE DIRECTE

Dans ce cas la vitesse d'oxydation doit être proportionnelle d'une part au degré de recouvrement et d'autre part à la pression d'oxygène :

$$Z_{\text{ReO}_3} = v'_{\text{ReO}_3} n_s \theta p \exp \left(- \frac{E'_{\text{ReO}_3}}{RT} \right) \quad \text{VIII,3}$$

Les symboles ont leur signification habituelle ; l'apostrophe se rapporte au mécanisme d'attaque directe.

En faisant un cycle de Born-Haber on peut écrire l'énergie d'activation :

$$E'_{\text{ReO}_3} = X(\theta) + D + L - E_{\text{ReO}_3} \quad \text{VIII,4}$$

$X(\theta)$ étant l'énergie de la liaison ReO en phase adsorbée (nous l'avons déterminée dans un domaine restreint de degré de recouvrement par désorption éclair d'oxygène atomique), D l'énergie de dissociation de la molécule d'oxygène, L l'énergie de sublimation du rhénium et E_{ReO_3} l'énergie de formation du trioxyde à partir des éléments atomiques gazeux, soit la chaleur de la réaction :



Dans ce cycle on a supposé que l'adsorption d'oxyde ReO_3 sur le rhénium n'était pas activée ou que son énergie d'activation était négligeable, comme dans le cas de l'oxygène moléculaire sur le platine (chapitre VI, § 4).

Dans ces conditions la vitesse d'oxydation peut s'écrire :

$$Z_{\text{ReO}_3} = v'_{\text{ReO}_3} n_s \theta p \exp \left[- \frac{X(\theta) + D + L - E_{\text{ReO}_3}}{RT} \right] \quad \text{VIII,5}$$

Cette vitesse, associée à la vitesse d'atomisation :

$$Z_0 = v_0 n_S \theta \exp \left[- \frac{\chi(\theta)}{RT} \right] \quad \text{VIII,6}$$

permet de calculer le rapport suivant indépendant de θ :

$$\frac{Z_{\text{ReO}_3}}{Z_0} = \frac{v'_{\text{ReO}_3}}{v_0} p \exp \left[\frac{E_{\text{ReO}_3}^{-D-L}}{RT} \right] \quad \text{VIII,7}$$

En portant le logarithme de cette quantité en fonction de $1/T$ on doit donc obtenir des droites parallèles de pente $(E_{\text{ReO}_3}^{-D-L})/R$ et conduisant à un ordre 1 par rapport à la pression. C'est ce que nous avons fait à partir de nos courbes expérimentales, dans la zone de température où nous avons à la fois des résultats d'atomisation et d'oxydation (figure VIII,2).

La pente de ces droites nous donne $E_{\text{ReO}_3}^{-D-L} \simeq 135$ kcal/mole, soit $E_{\text{ReO}_3} \simeq 437$ kcal/mole avec $L = 185$ kcal/mole et $D = 117$ kcal/mole (3). L'énergie E_{ReO_3} n'est malheureusement pas connue mais nous pouvons tenter de l'évaluer en supposant qu'elle est de l'ordre de grandeur du triple de l'énergie de liaison Re-O_{ads} soit 381 kcal/mole. On obtient un écart de 56 kcal/mole ce qui paraît trop important.

Par ailleurs, si on trace $\log(Z_{\text{ReO}_3}/Z_0)$ en fonction de $\log p$, on obtient un ordre voisin de 1,5 au lieu de 1. Ceci a été fait à 2000°K sur la figure (VIII,3).

Plaçons-nous maintenant à température plus faible où nous avons trouvé expérimentalement une énergie d'activation d'oxydation de 30 kcal/mole qui ne peut être qu'une limite inférieure, la valeur exacte n'étant atteinte que pour $\theta = 1$. Soit :

$$\begin{aligned} \chi(1) + D + L - E_{\text{ReO}_3} &\geq 30 \text{ kcal/mole} \\ \text{soit} \quad \chi(1) &\geq 165 \text{ kcal/atome} \\ \text{et} \quad \chi(0) &\geq 184 \text{ kcal/atome} \end{aligned}$$

en ne prenant qu'une décroissance minimale de χ avec le degré de recouvrement (19 kcal/atome, valeur trouvée en désorption éclair d'oxygène atomique). Ce résultat est tout à fait incompatible avec la valeur $\chi(0) \simeq 127 \pm 5$ kcal/atome déterminée par désorption éclair.

Enfin la relation (VIII,5) conduit à un ordre cinétique (par rapport à la pression d'oxygène) décroissant de 2 à 1 quand θ augmente de 0 à 1. Or, expérimentalement nous avons trouvé une décroissance de 2,2 à 0,7 environ.

L'ensemble de ces désaccords nous conduit à rejeter ce mécanisme réactionnel. Voyons si le second permet de mieux rendre compte des résultats expérimentaux.

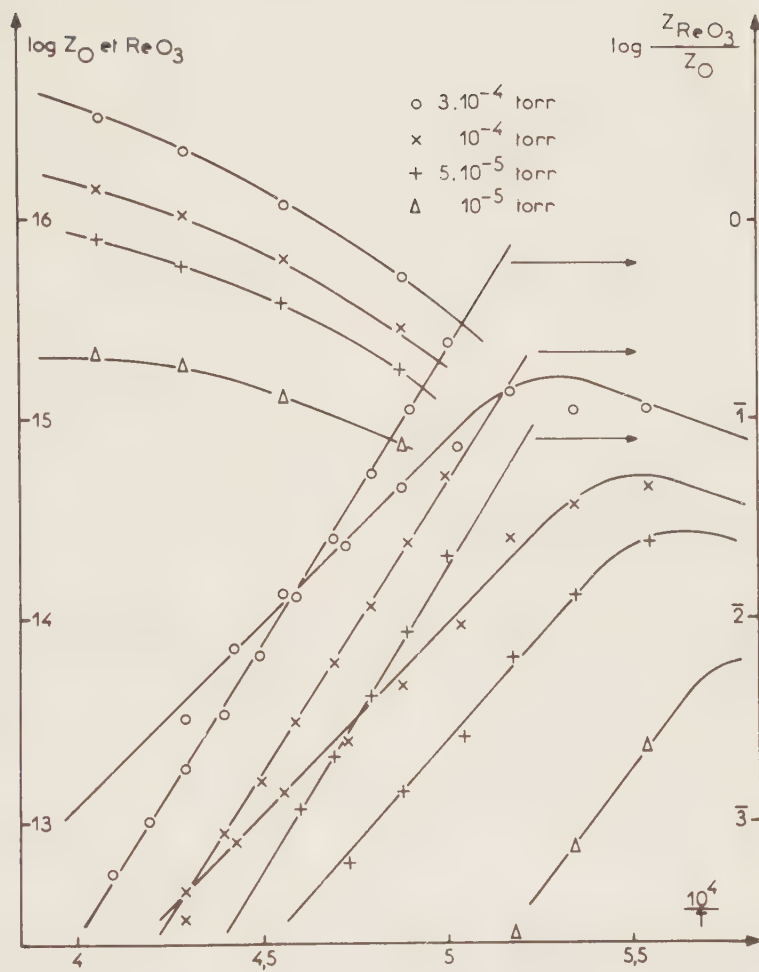
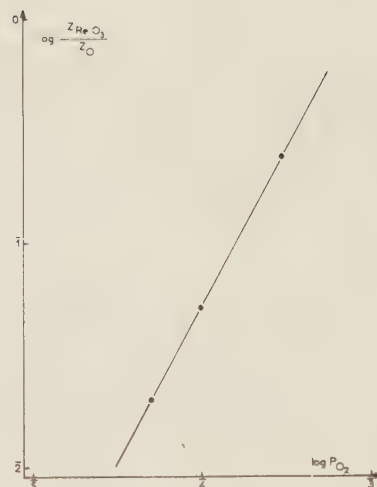


Figure VIII,2 - $\log \frac{Z_{\text{ReO}_3}}{Z_O}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ à différentes pressions

Figure VIII,3 - $\log \frac{Z_{\text{ReO}_3}}{Z_0}$
en fonction de $\log p$ à 2000°K



22 - REACTION SUPERFICIELLE

Dans ce cas, trois atomes d'oxygène chimisorbés sur des sites voisins réagiraient pour former le trioxyde ce qui se traduit par :

$$Z_{\text{ReO}_3} = v_{\text{ReO}_3} n_s^3 \theta^3 \exp \left(- \frac{E_{\text{ReO}_3}}{RT} \right) \quad \text{VIII,8}$$

Un cycle de Born-Haber nous donne :

$$E_{\text{ReO}_3} = 3\chi(\theta) + L - E_{\text{ReO}_3} \quad \text{VIII,9}$$

soit

$$Z_{\text{ReO}_3} = v_{\text{ReO}_3} n_s^3 \theta^3 \exp \left[- \frac{3\chi(\theta) + L - E_{\text{ReO}_3}}{RT} \right] \quad \text{VIII,10}$$

Comme précédemment, cette vitesse peut être combinée à la vitesse d'atomisation (VIII,6) de manière à éliminer θ et $\chi(\theta)$:

$$\frac{Z_{\text{ReO}_3}}{Z_0^3} = \frac{v_{\text{ReO}_3}}{v_0^3} \exp \left(- \frac{L - E_{\text{ReO}_3}}{RT} \right) \quad \text{VIII,11}$$

Si on porte le logarithme de cette quantité en fonction de $1/T$, on doit obtenir une droite, indépendante de la pression, de pente $(E_{\text{ReO}_3} - L)/R$ et d'ordonnée à l'origine v_{ReO_3}/v_0^3 .

A partir de nos résultats expérimentaux, on voit sur la figure (VIII,4) qu'on obtient bien une telle droite indépendante de la pression. Sa pente nous conduit à $E_{\text{ReO}_3} - L \simeq 230 \pm 10$ kcal/mole soit $E_{\text{ReO}_3} \simeq 415 \pm 15$ kcal/mole plus proche de 381 kcal/mole que dans le cas précédent. L'ordonnée à l'origine nous conduit à $\nu_{\text{ReO}_3} n_S^3 \simeq 6.10^{26} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ en prenant $\nu_{\text{O}_2} \simeq 8,5 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ valeur déterminée précédemment.

Plaçons-nous maintenant à plus faible température comme dans le cas précédent. On doit avoir maintenant :

$$\begin{aligned} 3\chi(1) + L - E_{\text{ReO}_3} &> 30 \text{ kcal/mole} \\ \text{soit} \quad \chi(0) &> 106 \text{ kcal/atome} \end{aligned}$$

ce qui est compatible avec la valeur $\chi(0) = 127$ kcal/atome déterminée en désorption éclair.

Notons également que la relation (VIII,8) conduit à un ordre cinétique (par rapport à la pression d'oxygène) décroissant de 3 à 0 quand θ croît de 0 à 1. Ceci est bien compatible avec nos valeurs extrêmes 2,2 et 0,7.

Le mécanisme de réaction superficielle est donc jusqu'à présent compatible avec les résultats expérimentaux observés. Avant de le mettre à l'épreuve numériquement, décrivons nos manipulations de potentiel de sortie qui en apportent encore une confirmation, et interprétons nos résultats de désorption éclair d'oxyde pour le préciser.

3 - POTENTIEL DE SORTIE

Les expériences ont été faites à l'aide du montage très simple décrit au chapitre III.

Nous utilisons la loi (4) :

$$\frac{i(\text{O}_2)}{i_v} \sim \exp\left(-\frac{\Delta\phi}{kT}\right)$$

$\Delta\phi$ étant la variation du potentiel de sortie, proportionnelle au degré de recouvrement, (pour la discussion de cette hypothèse on pourra consulter (4)) $i(\text{O}_2)$ et i_v étant les courants d'émission électronique respectivement en présence et en l'absence d'oxygène. Le degré de recouvrement est donc proportionnel à $\log i(\text{O}_2)/i_v$.

La loi de désorption :

$$Z_{\text{ReO}_3} = \nu_{\text{ReO}_3} n_S^3 \theta^3 \exp\left[-\frac{3\chi(0) - 3\alpha\theta + L - E_{\text{ReO}_3}}{RT}\right]$$

peut se mettre à température constante sous la forme :

$$Z_{\text{ReO}_3} = K \theta^3 \exp\left(\frac{3\alpha\theta}{RT}\right) \quad \text{VIII,12}$$

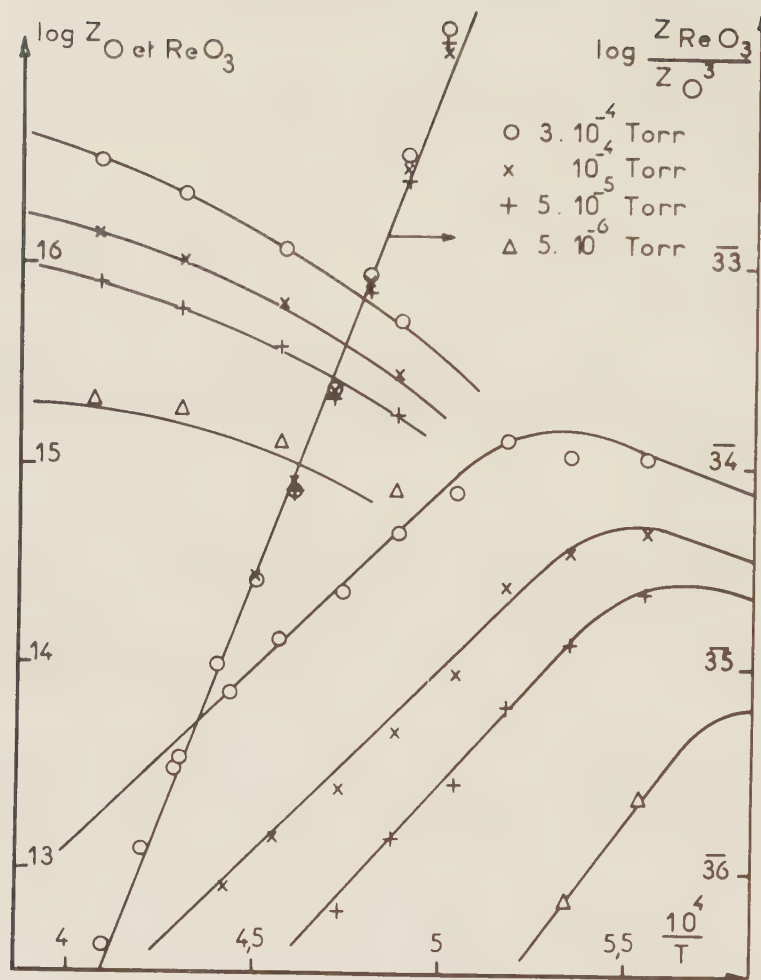


Figure VIII,4 - $\log \frac{Z_{\text{ReO}_3}}{Z_{\text{O}}^3}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ à différentes pressions

soit

$$\frac{Z_{\text{ReO}_3}}{\theta^3} = K \exp \left(\frac{3\alpha\theta}{RT} \right)$$

Nous avons donc fait des manipulations à température constante en mesurant pour chaque pression la vitesse d'oxydation et le courant d'émission électronique. Nous avons vérifié tout d'abord que la quantité $Z_{\text{ReO}_3}/\theta^3$ n'est pas constante c'est à dire que l'énergie d'activation dépend bien du degré de recouvrement (ceci confirme une nouvelle fois les résultats de désorption éclair). Puis nous avons porté sur un graphique

$$\log \left[Z_{\text{ReO}_3} / \log \left(\frac{i_{\text{O}_2}}{i_v} \right) \right]^3 \text{ vs } \log \left(\frac{i_{\text{O}_2}}{i_v} \right)$$

(figure VIII,5). On obtient une droite ce qui confirme le mécanisme réactionnel proposé. La pente de cette droite devait nous permettre de déterminer α (nous avons vu au chapitre précédent que nous manquions notablement de précision sur ce facteur à cause de mauvais étalonnages relatifs entre la vitesse d'oxydation et la vitesse d'atomisation). Malheureusement cette détermination nécessite la connaissance de la variation maximale du potentiel de sortie $\Delta\phi_{\text{max}}$ et cette valeur nous fait actuellement défaut. Mais inversement, la pente de cette droite nous conduit à une estimation de $\Delta\phi_{\text{max}}$; si on admet la valeur $\alpha=27,5$ kcal/atome, on obtient $\Delta\phi_{\text{max}}=1,1$ eV. Notons que GREAVES et STICKNEY (5) ont déterminé ϕ mais pas jusqu'à $\theta=1$. Une extrapolation grossière nous donne environ $\Delta\phi_{\text{max}} \simeq 1,2$ eV ce qui est compatible avec nos résultats.

4 - DESORPTION ECLAIR D'OXYDES

Elle peut être expliquée de deux manières différentes. Soit les oxydes se forment directement à la température ambiante, soit ils se forment pendant le chauffage à partir de trois atomes d'oxygène chimisorbés. Dans ce cas la loi de désorption serait la même qu'en régime dynamique stationnaire :

$$Z_{\text{ReO}_3} = \nu_{\text{ReO}_3} n_S^3 \theta^3 \exp \left[- \frac{3\chi(\theta) + L - E_{\text{ReO}_3}}{RT} \right] \quad \text{VIII,10}$$

Pour tester ce mécanisme, nous avons donc éliminé θ , (comme en régime dynamique stationnaire) en portant sur un graphique (figure VIII,6) $\log (Z_{\text{ReO}_3}/Z_0^3)$ en fonction de $1/T$, dans la zone de température où l'on a à la fois désorption d'oxyde et d'oxygène atomique. (Ceci ne concerne donc que l'état 3 figure VII,12). On obtient bien une droite dont la pente nous donne :

$$E_{\text{ReO}_3} - L = 225 \pm 20 \text{ kcal/mole}$$

soit

$$E_{\text{ReO}_3} = 410 \pm 25 \text{ kcal/mole}$$

Le manque de précision est dû tout d'abord aux erreurs sur la détermination de température lors de ces expériences de désorption éclair

Figure VIII,5 -

$$Z_{\text{ReO}_3} / \left(\log \frac{i_v}{i_{O_2}} \right)^3$$

en fonction de $\log \frac{i_v}{i_{O_2}}$

avec une origine arbitraire
(i_v et i_{O_2} sont les courants
d'émission électronique sous
vide et en présence d'oxygène)

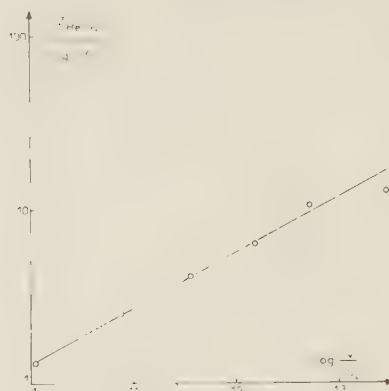


Figure VIII,6 - $\log \frac{Z_{\text{ReO}_3}}{Z_0^3}$

en fonction de $1/T$ (origine
arbitraire). Cette droite se
rapporte aux courbes de dé-
sorption éclair



et d'autre part au niveau de bruit très important des signaux. Ceci est causé par le faible temps de réponse nécessaire pour ces expériences de désorption éclair ($< 1/100$ s).

Malgré tout, ce résultat nous conduit à la conclusion que les oxydes se forment durant le chauffage et non à la température ambiante.

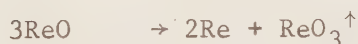
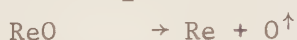
Pour la presque totalité de l'oxygène chimisorbé (état 3), les lois de désorption sont donc les mêmes en régime dynamique stationnaire qu'en désorption éclair. On peut alors en déduire que la vitesse de désorption sous forme d'oxygène moléculaire en régime dynamique stationnaire est aussi négligeable.

Il nous resterait à étudier l'état 2 c'est à dire celui de basse température (présent en quantités beaucoup plus faibles). Nous n'avons pu l'analyser car il est très mal séparé de l'état 3.

Toutefois l'explication la plus simple est qu'il s'agit d'oxyde formé dès la température ambiante. Nous avons vu au paragraphe 23 du chapitre précédent que la quantité d'oxyde désorbé à partir de cet état passe par un maximum quand la température d'adsorption avoisine 1000°K . Or une étude par microscopie de pointe (6) a montré une profonde restructuration de la surface avec formation superficielle d'oxyde dans cette zone de température. Il y a donc de fortes présomptions pour que cet état corresponde à de l'oxyde formé directement à la température d'adsorption.

5 - MECANISME D'INTERACTION OXYGENE-RHENIUM A HAUTE TEMPERATURE

L'ensemble des résultats et des interprétations précédentes nous conduit au mécanisme :



ce qui se traduit en régime dynamique stationnaire par le bilan de matière :

$$\frac{2p}{\sqrt{2\pi m_{\text{O}_2} kT_g}} b(\theta) = v_{\text{O}} n_{\text{S}} \theta \exp\left(-\frac{\chi(\theta)}{RT}\right) + 3v_{\text{ReO}_3} n_{\text{S}}^3 \theta^3 \exp\left[-\frac{3\chi(\theta) + L - E_{\text{ReO}_3}}{RT}\right]$$

avec

$$\chi(\theta) = \chi(0) - \alpha\theta$$

VIII, 13

et vraisemblablement

$$b(\theta) = b(0) (1-\theta)^2$$

On s'aperçoit immédiatement au vu de ces relations que le problème est beaucoup plus complexe que dans le cas du platine pour plusieurs raisons :

- l'oxydation se poursuivant jusqu'à des degrés de recouvrement voisins de l'unité, il n'est plus possible de faire les approximations : $X(\theta) = X(o)$ et $b(\theta) = b(o)$;

- ceci conduit à une équation implicite très complexe, en θ , qu'il faut résoudre par approximations successives.

- Mis à part le cas où θ est très faible (ce qui conduit à un ordre d'atomisation égal à 1 par rapport à la pression d'oxygène) on ne peut pas se placer dans des cas particuliers conduisant à des ordres cinétiques simples (comme le passage de l'ordre 1 à l'ordre 1/2 dans le cas de l'atomisation de l'oxygène sur le platine).

Les équations précédentes font intervenir 8 paramètres ($b(o)$, $X(o)$, α , v_O , v_{ReO_3} , n_S , E_{ReO_3} et L) que nous avons déterminés ou qui sont issus de la littérature ; encore faisons-nous l'hypothèse que le nombre de sites n_S est le même pour la vitesse d'atomisation et pour la vitesse d'oxydation. De toute manière, nos équations font intervenir les produits $v_O n_S$ et $v_{ReO_3} n_S^3$; nous sommes donc obligés de regrouper ces termes. Il en va d'ailleurs de même pour la différence $E_{ReO_3} - L$. Dans ce cas nous conserverons la valeur de la littérature (3) $L = 185$ kcal/mole ce qui nous permet de déterminer E_{ReO_3} . Il nous reste donc 6 paramètres.

Nos résultats expérimentaux et les interprétations que nous en avons tirées nous ont conduit aux valeurs :

$$X(o) = 127 \pm 5 \text{ kcal/atome}$$

$$\alpha = 27,5 \pm 3 \text{ kcal/atome}$$

$$E_{ReO_3} = 415 \pm 15 \text{ kcal/mole}$$

$$v_O n_S = 8,5 (\pm 5) \cdot 10^{27} \text{ s}^{-1} \text{cm}^{-2}$$

$$v_{ReO_3} n_S^3 = 6 (\pm 5) \cdot 10^{26} \text{ s}^{-1} \text{cm}^{-2}$$

Quant à $b(o)$ nous l'avons choisi égal à 0,3 d'après les données de la littérature et nous avons ainsi étalonné nos résultats expérimentaux d'atomisation.

A partir de ces valeurs et des relations (VIII,13) on peut reconstruire nos courbes expérimentales. Pour chaque point expérimental, (c'est à dire à température et pression donnée), on peut résoudre l'équation (VIII,13) en θ par approximations successives et recalculer ainsi la vitesse d'oxydation et la vitesse d'atomisation. On retrouve ainsi qualitativement les principaux résultats expérimentaux obtenus :

- décroissance de l'ordre de la vitesse d'atomisation à partir de la valeur 1 quand le degré de recouvrement augmente,

- décroissance de l'ordre d'oxydation de la valeur 2,2 à la valeur 0,7 pour nos conditions extrêmes de manipulation,

- énergie d'activation apparente d'oxydation à fort degré de recouvrement égale à 30 kcal/mole environ.

Mais il subsiste un écart moyen d'environ 180 % entre les points expérimentaux et les courbes théoriques. Aussi avons-nous tenté d'ajuster les paramètres par une méthode d'optimisation (ROSENBROCK (7, 8)) sur calculatrice numérique. (L'écart moyen de 180 % peut paraître énorme à priori ; en fait si on considère d'une part qu'une erreur de 10 kcal sur une énergie d'activation entraîne un écart d'environ une puissance de 10, soit 1000 % entre le point théorique et le point expérimental au voisinage de 2000°K, et si on considère d'autre part que la quantité E_{ReO_3} -L a été déterminée à 10 kcal près, on voit que l'écart de 180% non seulement n'est pas absurde mais peut même être considéré comme satisfaisant).

Il serait vain d'optimiser le paramètre $b(o)$ car nos résultats expérimentaux sont normalisés par rapport à cette valeur. D'autre part la valeur $\chi(o)=127$ kcal/atome a été maintenue constante dans le but de diminuer le nombre de paramètres à optimiser. Il nous en reste malgré tout 4 ce qui est trop important pour conduire à des valeurs ayant une plus grande signification physique que celles estimées précédemment. Ce calcul a donc uniquement pour but de montrer, qu'en restant dans les limites d'erreur estimées pour les différents paramètres, on peut diminuer l'écart moyen de 180 % par point expérimental signalé plus haut.

Ainsi avec les valeurs du tableau (VIII,1) (comparées aux valeurs initiales), on obtient les courbes de la figure (VIII,7) qui correspondent à un écart moyen de 25 % entre les points expérimentaux et les points calculés.

TABLEAU VIII,1

	Valeurs optimisées	Valeurs initiales
α	26,75 kcal/atome	$27,5 \pm 3$ kcal/atome
E_{ReO_3}	408,5 kcal/mole	415 ± 15 kcal/mole
$\nu_{\text{O}^-\text{N}_2}$	$8,25 \cdot 10^{27} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$8,5(\pm 5) \cdot 10^{27} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
$\nu_{\text{ReO}_3\text{N}_2^3}$	$6,05 \cdot 10^{26} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$6 (\pm 5) \cdot 10^{26} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

Cet écart encore conséquent est dû essentiellement aux points expérimentaux se trouvant aux alentours de 2000°K (figure VIII,7). Il est sans doute dû à deux raisons :

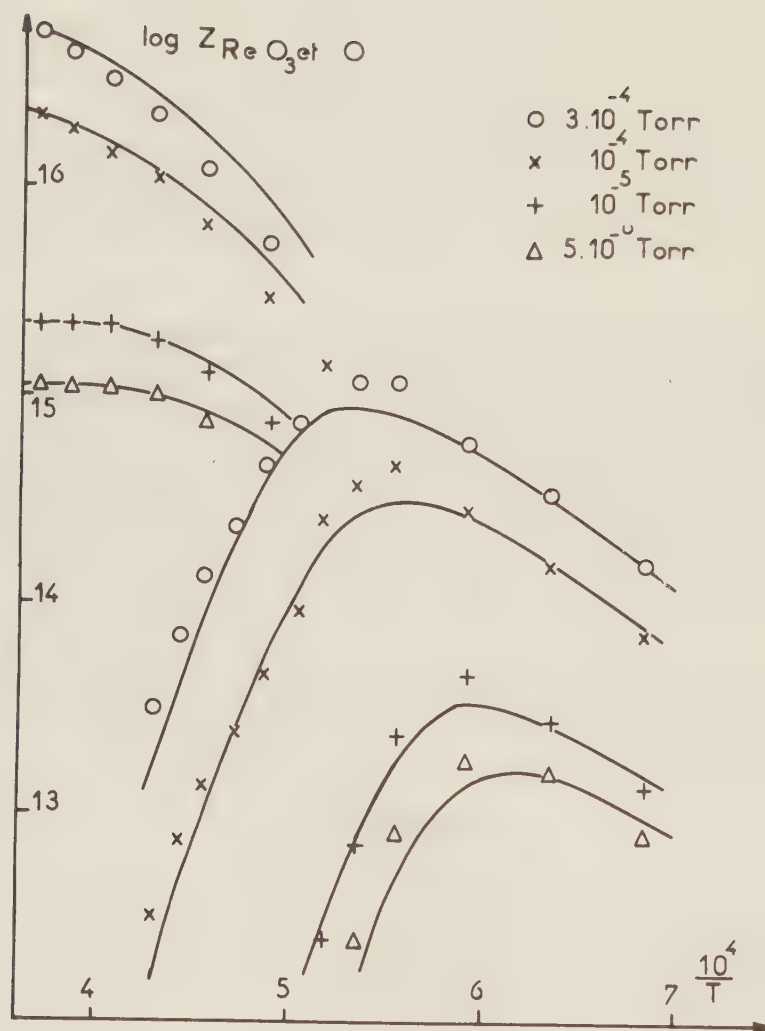


Figure VIII,7 - Vitesses d'atomisation et d'oxydation en fonction de $1/T$. Courbes théoriques et points expérimentaux

- Tout d'abord c'est dans cette zone que se situe le maximum de la vitesse de production de ReO_2 dont nous n'avons pas tenu compte. Par ailleurs, c'est dans cette zone également que doit se produire le maximum de vitesse de désorption d'oxygène moléculaire qui bien que secondaire (d'après nos résultats de désorption éclair) pourrait modifier légèrement les courbes théoriques obtenues dans cette zone particulière de température.

Dans notre formalisme ces deux vitesses s'écriraient :

$$\begin{aligned} Z_{\text{O}_2} &= v_{\text{O}_2} n_S^2 \theta^2 \exp \left[-\frac{2\chi(\theta)-D}{RT} \right] \\ Z_{\text{ReO}_2} &= v_{\text{ReO}_2} n_S^2 \theta^2 \exp \left[-\frac{2\chi(\theta)+L-E_{\text{ReO}_2}}{RT} \right] \end{aligned} \quad \text{VIII,14}$$

Le rapport entre ces deux vitesses peut s'écrire :

$$\frac{Z_{\text{ReO}_2}}{Z_{\text{O}_2}} = \frac{v_{\text{ReO}_2}}{v_{\text{O}_2}} \exp \left[\frac{E_{\text{ReO}_2}-L-D}{RT} \right] \quad \text{VIII,15}$$

soit

$$\frac{Z_{\text{ReO}_2}}{Z_{\text{O}_2}} \approx \exp \frac{13000}{T^\circ\text{K}}$$

si les deux facteurs préexponentiels sont du même ordre de grandeur et si on estime E_{ReO_2} (qui n'est pas connu) à $2/3 E_{\text{ReO}_3}$ soit 276 kcal/mole. (Cette approximation est valable dans le cas du tungstène (3)).

Ceci nous montre qu'en fait nous n'aurions à tenir compte que de la vitesse de production de ReO_2 , la vitesse de désorption moléculaire étant très faible devant celle-ci. Malgré tout cela introduit dans notre optimisation deux nouveaux paramètres v_{ReO_2} et E_{ReO_2} , ce qui porterait le nombre de paramètres à optimiser à 6. Ceci n'aurait plus aucun sens physique vu la précision de nos résultats (en particulier ceux concernant ReO_2).

La relation (VIII,15) et son application numérique grossière présentent cependant un grand intérêt. Nous ne pouvons pas mesurer la vitesse de désorption d'oxygène moléculaire en régime dynamique stationnaire, mais nous avons montré d'une part qu'elle était négligeable en désorption éclair et d'autre part que les mécanismes de désorption étaient identiques en régime dynamique stationnaire et en désorption éclair. Nous en avons déduit que cette vitesse était négligeable en régime dynamique stationnaire. Cette relation (VIII,15) en est une confirmation à posteriori. En effet elle montre que la vitesse de désorption d'oxygène moléculaire est négligeable devant la vitesse de production de dioxyde ReO_2 , elle-même négligeable devant les vitesses d'atomisation et de production de trioxyde ReO_3 (figure VII,2).

- La seconde raison qui permettrait d'interpréter le désaccord entre les points expérimentaux et les courbes théoriques serait un mauvais étalonnage relatif entre les flux de production d'oxygène atomique et de

trioxyde ReO_3 . Ainsi on peut voir sur la figure (VIII,7) qu'une vitesse d'oxydation légèrement plus faible ou au contraire une vitesse d'atomi- sation plus importante dans la zone de 2000°K améliorerait notablement l'accord. Ces remarques très qualitatives ne peuvent malheureusement être poussées plus avant tant qu'aucune expérience ne nous permet de les confirmer. Elles permettent cependant de préciser un point important dont nous avons discuté au chapitre précédent (§ 12). Il s'agit de la valeur du rendement de choc au maximum d'oxydation que nous avons trou- vée égale à $2 \cdot 10^{-2}$ alors que d'autres valeurs de la littérature le si- tuent entre $7 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-1} (9,10,11). La figure (VIII,7) nous montre qu'avec de telles valeurs la vitesse de consommation d'oxygène (atomi- sation + oxydation) passerait par un maximum au voisinage de ce maximum d'oxydation. Or les équations (VIII,13) conduisent à une vitesse de con- sommation monotone décroissante quand la température décroît. On peut alors préciser que la valeur maximale de ce rendement de choc compatible avec notre modèle est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ ce qui est en accord avec nos résultats. Ce calcul n'est évidemment valable que si on admet la valeur du rendement de choc d'adsorption à degré de recouvrement nul : 0,3 (1, 12,13).

Devant le manque d'informations supplémentaires qui nous per- mettraient de préciser notre modèle et d'améliorer l'accord entre les courbes théoriques et les résultats expérimentaux, nous nous limiterons aux approximations précédentes qui conduisent à la courbe (VIII,8) repré- sentant la vitesse d'oxydation théorique en fonction de la pression à différentes températures. Ces courbes font apparaître une variation de l'ordre cinétique comparable à celle déterminée expérimentalement et un rendement de choc constant au maximum d'oxydation. Ces résultats permet- tent également de tracer les courbes représentant la variation du taux de recouvrement de la surface en fonction de la pression et de la tempé- rature (figures VIII,9 et VIII,10).

L'organigramme (VIII,2) résume (avec quelques simplifications pour plus de clarté) la démarche logique adoptée dans ce chapitre et met en évidence comment et où ont été injectées les expériences de désorption éclair, de régime dynamique stationnaire, les hypothèses et les résultats de la bibliographie. (Les paramètres déterminés directement sont cerclés et ceux obtenus après optimisation sont encadrés).

En conclusion de ce chapitre nous voyons que le mécanisme proposé, fondé sur des réactions de surface après l'adsorption d'oxygène et ne faisant appel qu'à un seul état d'adsorption, mais à énergie vari- able, rend compte mieux que qualitativement des résultats expérimentaux observés. Ceci infirme l'interprétation faisant appel à deux états propo- sée par ROVNER et alii (1) mais confirme les résultats obtenus par OLLIS et alii (14) par des mesures de coefficient de réflexion spéculaire d'un gaz rare sur un ruban de rhénium partiellement recouvert d'oxygène. No- tons que OLLIS et alii ont interprété dans un premier temps leurs résul- tats à l'aide d'un mécanisme ne faisant appel qu'à un seul état à énergie

Figure VIII,8 - Vitesse d'oxydation en fonction de la pression
(courbes théoriques)

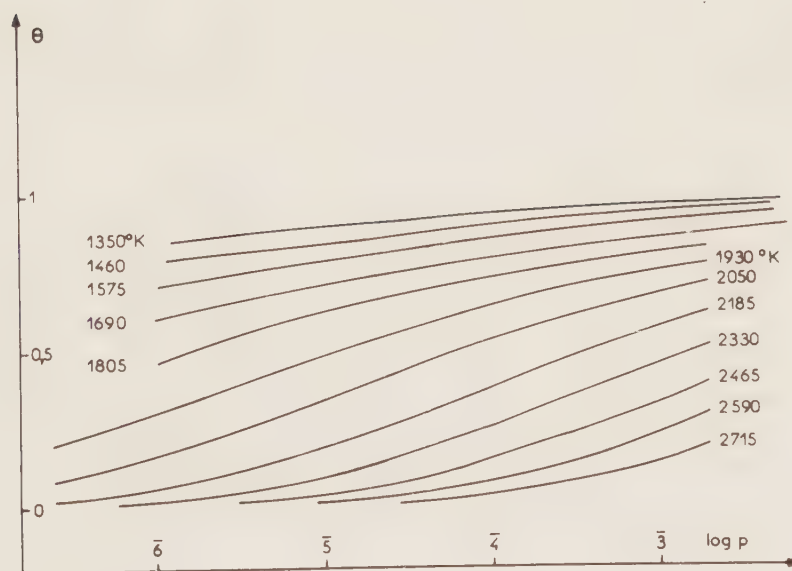


Figure VIII,9 - Degré de recouvrement en fonction de la pression

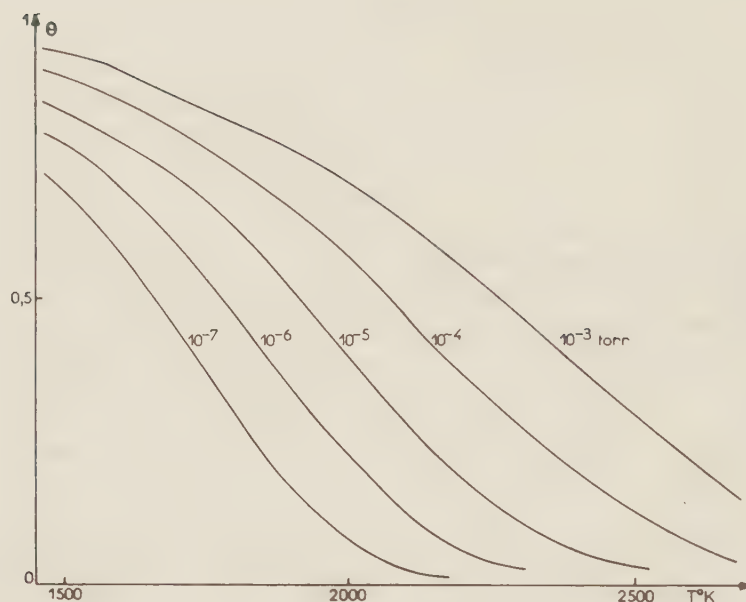
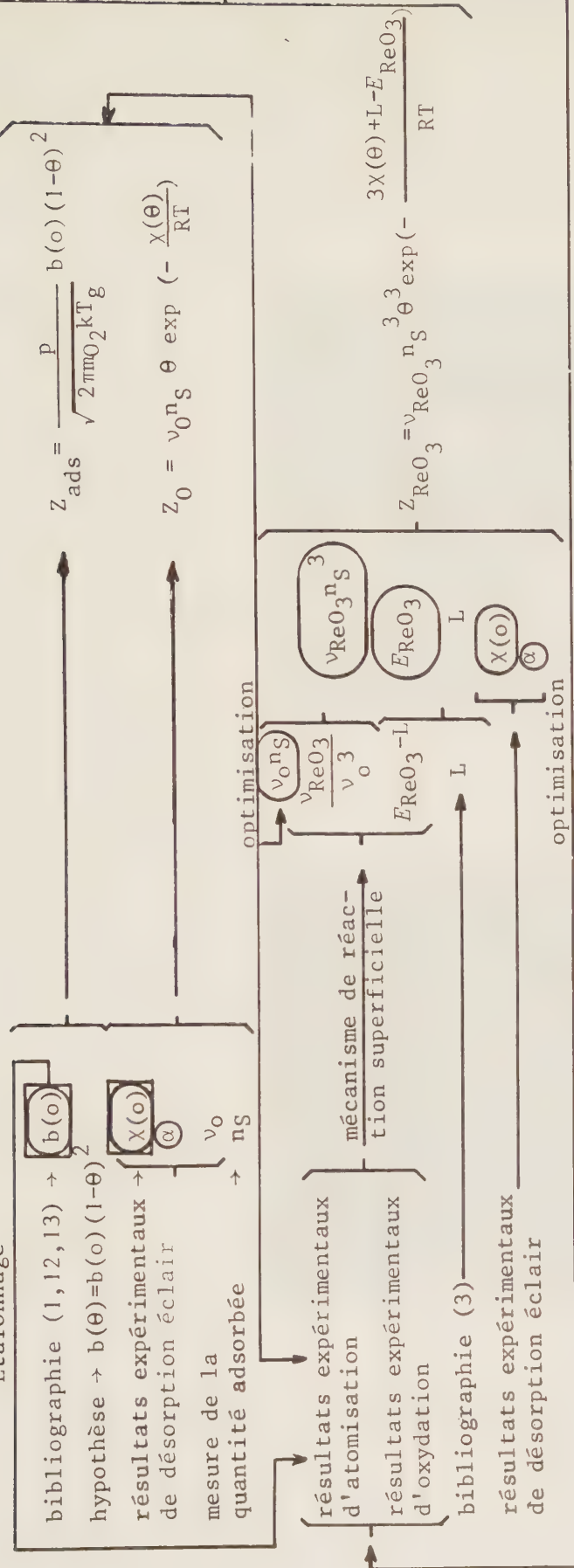


Figure VIII,10 - Degré de recouvrement en fonction de la température

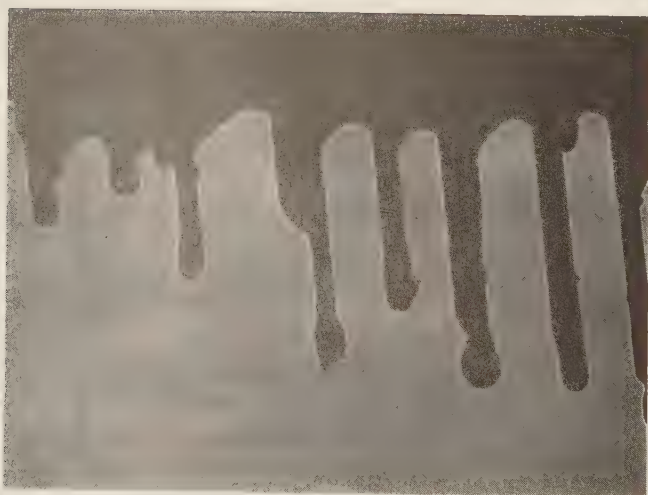
d'activation constante (14). Toutefois, récemment, grâce à un modèle plus raffiné dû à MERRILL (15) ils ont pu rendre leurs résultats compatibles avec les nôtres (16), ce modèle amélioré rendant aussi bien compte de leurs résultats que le précédent.

Dans toute cette interprétation, nous n'avons jamais fait intervenir la structure superficielle de l'échantillon métallique. Ce n'était pas le but de ce travail car nous ne disposions d'aucune technique permettant d'étudier directement cette structure (diffraction des électrons lents, microscopie de pointe, ...). Pourtant, malgré les imprécisions de nos calculs, la valeur anormalement faible du facteur pré-exponentiel d'oxydation ($6.10^{26} \text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$) nous a conduit à penser que l'oxydation ne pourrait se produire qu'à partir de sites particuliers de la surface (crans ou marches superficielles). Pour tenter de le vérifier nous avons oxydé un ruban jusqu'à ce qu'il soit "troué". Si l'oxydation se fait à partir de tous les sites superficiels le contour des trous ne doit pas avoir de forme particulière. Par contre, si l'oxydation se propage le long des marches, on doit retrouver sur le contour de ces trous les directions du réseau cristallin en particulier trois directions faisant des angles de 120° dans le cas du plan basal. C'est effectivement ce que nous avons constaté en observant ces trous au microscope électronique (figure VIII,11 et VIII,12). Ces observations ouvrent toute une voie d'études tant expérimentales que théoriques. Nous aborderons brièvement une discussion sur ce sujet dans la partie suivante après avoir généralisé notre modèle.

Etalonnage



	Valeurs initiales cerclées	Valeurs finales encadrées
$\chi(o)$	127 (± 5) kcal/atome	127 kcal/atome
α	27,5 (± 3) kcal/atome	26,75 kcal/atome
E_{ReO_3}	415 (± 15) kcal/mole	408,5 kcal/mole
$\nu_0 n_S$	8,5 (± 5) $10^{27} s^{-1} cm^{-2}$	8,25. $10^{27} s^{-1} cm^{-2}$
$\nu_{ReO_3} n_S^3$	6 (± 5) $10^{26} s^{-1} cm^{-2}$	6,05. $10^{26} s^{-1} cm^{-2}$
$b(o)$	0,3	0,3



Figures VIII,11 et VIII,12 - Trous obtenus dans un ruban de rhénium par oxydation prolongée ($\times$ 21000)

BIBLIOGRAPHIE

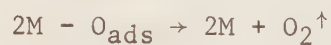
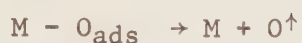
- 1 ROVNER L.H., DROWART A., DEGREVE F. et DROWART J. - Final Report, AF 61 (052) 700
- 2 SCHISSEL P.O. et TRULSON O.C. - J. Chem. Phys., 46, 737 (1965)
- 3 VEDENEYEV V.I., GURVICH L.V., KONDRAT'YEV V.N., MEDVEDEV V.A. et FRANKEVICH Ye.L. - Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities, Edwards Arnolds, Publ. London (1966)
- 4 CASSUTO A., PENTENERO A. et LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 10, 1113 (1965)
- 5 GREAVES W. et STICKNEY R.E. - Surface Science 11, 395 (1968)
- 6 ISHIZUKA K. - J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 15, 95 (1967)
- 7 ROSENBROCK H.H. - Computer J. 3, 175 (1960)
- 8 ROSENBROCK H.H. et STOREY C. - Computational technics for chemical engineers, Pergamon Press (1966)
- 9 CASSUTO A. et MIHE J.P. - C.R. 266, 863 (1968)
- 10 HAMAMURA T. et TOMITA G. - Bull. Chem. Soc. Japan 40, 1066 (1967)
- 11 WEBER B., FUSY J. et CASSUTO A. - Recent developments in mass spectroscopy 1319, K. OGATA et T. HAYAKAWA ed., University of Tokyo Press (1970)
- 12 EHRHARDT J.J. - Communication personnelle
- 13 GASSER R.P.H. et MARSAY C.J. - Surface Science 20, 107 (1970)
- 14 OLLIS D., LINTZ H.G., PENTENERO A. et CASSUTO A. - Surface Science 26, 21 (1971)
- 15 SMITH D.L. et MERRILL R.P. - J. Chem. Phys. 52, 5861 (1970)
- 16 LINTZ H.G. - Communication personnelle

CINQUIEME PARTIE

GENERALISATIONS ET CONCLUSIONS

RESUME

Notre modèle s'appuie sur les résultats obtenus lors de l'étude du platine et du rhénium. Il repose sur le mécanisme réactionnel suivant :



Nous étudions les liens qui existent entre ce modèle et le modèle de STICKNEY (10) et nous montrons qu'il est compatible avec des résultats expérimentaux issus de la bibliographie concernant le tungstène, le molybdène, le tantale et le niobium.

CINQUIEME PARTIE

GENERALISATIONS ET CONCLUSIONS

CHAPITRE IX - MODELE GENERAL D'INTERACTIONS OXYGENE SOUS BASSE PRESSION - METAUX DE TRANSITION A HAUTE TEMPERATURE

- 1 - PRESENTATION DU MODELE
- 2 - HYPOTHESES IMPLIQUEES PAR CE MODELE
 - 21 - Adsorption dissociative
 - 22 - Processus inverses non activés
 - 23 - Distribution statistique uniforme de l'oxygène adsorbé sur la surface
- 3 - CONSEQUENCES DU MODELE
 - 31 - Ordre de désorption des différents produits
 - 32 - Rapport entre les vitesses de désorption des différents produits
- 4 - ASPECT THERMODYNAMIQUE DU MODELE ET RELATIONS AVEC LE MODELE DE STICKNEY
 - 41 - Notre modèle
 - 42 - Modèle de Stickney
 - 43 - Comparaison des deux modèles
- 5 - ASPECT ELECTRONIQUE DU MODELE
- 6 - APPLICATIONS A D'AUTRES METAUX
 - 61 - Tungstène
 - 62 - Molybdène
 - 63 - Tantale et Niobium

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE X - CONCLUSIONS GENERALES

CHAPITRE IX

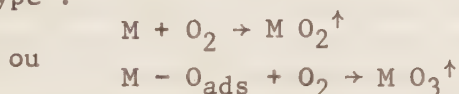
MODELE GENERAL D'INTERACTIONS OXYGENE SOUS BASSE PRESSION -

METAUX DE TRANSITION A HAUTE TEMPERATURE

1 - PRESENTATION DU MODELE

Celui-ci s'inspire des résultats, présentés dans les parties précédentes, concernant les interactions de l'oxygène sous faible pression avec le platine et le rhénium à haute température.

Il implique une adsorption dissociative de l'oxygène ; le sort ultérieur de ces atomes d'oxygène chimisorbés dépend de la nature de l'adsorbant, de sa température et du taux de recouvrement de sa surface en oxygène. Suivant les cas, cet oxygène chimisorbé pourra se désorber directement sous forme atomique, se recombiner et se désorber sous forme moléculaire ou réagir avec un ou plusieurs atomes d'adsorbant pour se désorber sous forme d'oxydes. Nous excluons donc tout mécanisme d'attaque directe du type :



où M représente un atome d'adsorbant.

Dans ces conditions et moyennant certaines hypothèses supplémentaires discutées ultérieurement (processus inverses non activés, distribution statistique uniforme de l'oxygène sur la surface) un bilan de matière se traduit simplement en régime dynamique stationnaire par la relation :

$$2 Z_{\text{ads}} = Z_{\text{O}} + 2 Z_{\text{O}_2} + \sum_{x,y} y Z_{\text{M}_x\text{O}_y} \quad \text{IX,1}$$

qui exprime que la vitesse d'adsorption en oxygène moléculaire (atomes/cm²/s) est égale à la somme des vitesses de désorption sous forme d'oxygène atomique, d'oxygène moléculaire et d'oxydes (atomes/cm²/s).

Ces différentes vitesses peuvent s'écrire :

$$Z_{\text{ads}} = \frac{p_{\text{b}}(\theta)}{\sqrt{2\pi m_{\text{O}_2} k T_g}} \quad \text{IX,2}$$

$$Z_0 = v_0 n_S \theta \exp \left[- \frac{\chi(\theta)}{RT} \right] \quad \text{IX,2}$$

$$Z_{O_2} = v_{O_2} n_S^2 \theta^2 \exp \left[- \frac{2\chi(\theta) - D}{RT} \right] \quad \text{IX,2}$$

$$Z_{M_xO_y} = v_{M_xO_y} n_S^y \theta^y \exp \left[- \frac{y\chi(\theta) + xL - E_{M_xO_y}}{RT} \right] \quad \text{IX,2}$$

Les différents symboles ont tous la signification donnée dans les parties précédentes. L'énergie de liaison $M-O_{ads}$: χ varie avec le degré de recouvrement θ dans le cas du platine et du rhénium ; il est possible que dans certains cas cette énergie soit constante ; cela peut être déterminé facilement par désorption éclair. Mais cela ne change rien au formalisme précédent. Il suffit dans ce cas de faire $\chi(\theta) = \chi(o)$.

2 - HYPOTHESES IMPLIQUEES PAR CE MODELE

21 - ADSORPTION DISSOCIATIVE

Ceci a été vérifié pour un grand nombre de métaux de transition (W, Mo, Ta, Nb, Re, Pt ...) par des méthodes diverses : diffraction des électrons lents, désorption par bombardement électronique, cinétique d'adsorption et de désorption. Certaines exceptions ont cependant été notées : EHRHARDT (1) interprète ses résultats d'adsorption d'oxygène sur film de Titane à basse température par adsorption sous forme d'oxygène moléculaire ; par ailleurs l'argent, à la limite des éléments de transition, a été très étudié car il sert de catalyseur à la réaction de formation d'oxyde d'éthylène (2) et dans ce cas aussi les résultats obtenus ont été interprétés par une adsorption sous forme moléculaire (à fort degré de recouvrement). Pour ces exemples notre modèle ne pourra pas être appliqué.

Notons que pour certains métaux, en particulier le tungstène (3), on a mis en évidence une adsorption moléculaire aux forts degrés de recouvrement. Il s'agit d'adsorption de molécules sur des sites uniques laissés libres à basse température quand la diffusion superficielle est faible. Il est évident que cet état d'adsorption ne peut intervenir dans nos conditions de haute température où la vitesse de migration superficielle est très importante.

Nous pouvons remarquer que tous ces contre exemples se situent dans la zone de basse température. A notre connaissance il n'existe aucune mise en évidence d'adsorption d'oxygène sous forme moléculaire dans la zone de haute température et de basse pression.

22 - PROCESSUS INVERSES NON ACTIVES

Cette hypothèse intervient dans l'écriture des énergies d'ac-

tivation de désorption que nous avons supposées égales aux chaleurs d'adsorption. Dans le cas où l'adsorption serait activée, il faudrait ajouter l'énergie d'activation d'adsorption à la chaleur d'adsorption pour obtenir l'énergie d'activation de désorption.

Nous avons vérifié cette hypothèse pour l'oxygène moléculaire dans le cas du platine. D'après l'étude bibliographique il semble que ceci soit général dans le cas de l'oxygène atomique et moléculaire.

En ce qui concerne les oxydes, on peut théoriquement le vérifier sur les résultats expérimentaux obtenus en régime dynamique stationnaire à haute température en suivant la procédure que nous avons utilisée dans le cas de ReO_3 si on connaît L et E_{MxOy} . Dans notre cas, nous ne connaissions pas E_{ReO_3} et inversement nous avons supposé a priori que cette hypothèse était valable pour déterminer cette énergie.

23 - DISTRIBUTION STATISTIQUE UNIFORME DE L'OXYGENE ADSORBE SUR LA SURFACE

Cette hypothèse est nécessaire pour expliciter l'ordre de la vitesse de désorption par rapport au degré de recouvrement.

Dans le cas de l'oxygène moléculaire par exemple, si on suppose une adsorption sur deux sites voisins et une désorption à partir de ces deux sites la vitesse de désorption d'oxygène moléculaire serait proportionnelle à θ et non à θ^2 . Sur le platine, nous avons montré qu'il n'en était rien d'une part par des expériences de désorption éclair d'oxygène moléculaire et d'autre part par le passage de l'ordre de la vitesse d'atomisation par rapport à la pression de la valeur 1 à la valeur 1/2. Avec le rhénium, nous avons également vérifié cette hypothèse a posteriori en montrant que la vitesse d'oxydation était proportionnelle à θ^3 .

Une distribution statistique uniforme de l'oxygène atomique adsorbé sur la surface implique une vitesse de migration superficielle grande devant la vitesse de désorption. Ceci doit toujours être vérifié car d'une manière générale l'énergie d'activation de migration superficielle est faible devant l'énergie d'activation de désorption (4). On peut ainsi lever une incertitude qui subsiste pour la vérification de ce modèle.

Elle concerne l'existence de sites privilégiés (marches ou crans superficiels) pour la réaction d'oxydation comme nous l'avons suggéré dans le cas du rhénium. Dans ce cas l'équation (IX,2) concernant l'oxydation du métal ne serait plus vérifiée ; elle deviendrait :

$$Z_{\text{MxOy}} = v'_{\text{MxOy}} n'_S \theta'^y \exp \left[- \frac{E_{\text{MxOy}}}{RT} \right] \quad \text{IX,3}$$

n'_S étant le nombre total de ces sites privilégiés et θ' leur degré de recouvrement. Mais la vitesse de migration importante implique que l'oxygène adsorbé sur ces sites soit en équilibre avec l'oxygène adsorbé sur

les autres sites, soit :

$$K_C = \frac{n'}{n} = \frac{n'_S \theta'}{n_S \theta} \quad \text{IX,4}$$

K_C étant la constante d'équilibre. En posant $v_{M_xO_y} = K_C^y v'_C$ on retombe sur l'équation (IX,2) :

$$Z_{M_xO_y} = v_{M_xO_y} n_S^y \theta^y \exp \left[- \frac{E_{M_xO_y}}{RT} \right]$$

En conclusion de cette discussion on voit que le mécanisme proposé est susceptible de rendre compte des interactions d'un grand nombre de métaux de transition avec l'oxygène. Etudions les conséquences que ce mécanisme implique.

3 - CONSEQUENCES DU MODELE

31 - ORDRE DE DESORPTION DES DIFFERENTS PRODUITS

Les équations (IX,1) et (IX,2) impliquent que quand le degré de recouvrement de la surface en oxygène diminue, on doit observer progressivement la formation de produits de moins en moins oxygénés. En particulier en-dessous d'un certain degré de recouvrement (dépendant de la nature de l'adsorbant) les seuls produits observés doivent être des produits monooxygénés (oxygène atomique et monoxyde). Ainsi, dans le cas du rhénium on passe progressivement du trioxyde ReO_3 à l'oxygène atomique aux environs de $\theta=0,7$ (avec production de dioxyde ReO_2 en très faibles quantités dans la zone intermédiaire), alors que dans le cas du platine on passe de l'oxygène moléculaire à l'oxygène atomique aux environs de $\theta=10^{-6}$.

Notons également que quand le degré de recouvrement de la surface augmente le rendement de choc $b(\theta)$ diminue, et par suite la vitesse de production des différents produits diminue également. C'est ainsi que les oxydes polyoxygénés susceptibles de se désorber à forts degrés de recouvrement soit ne sont pas observés (Re_2O_7) soit sont observés mais en quantités très faibles (W_2O_6 , W_3O_9 (5)).

32 - RAPPORT ENTRE LES VITESSES DE DESORPTION DES DIFFERENTS PRODUITS

Les rapports les plus simples qu'on puisse établir concernent les produits mono et dioxygénés. Ainsi, à faible taux de recouvrement de la surface en oxygène on peut avoir compétition entre la formation de monoxyde et d'oxygène atomique et à des degrés de recouvrement plus importants, compétition entre la formation de dioxyde et d'oxygène moléculaire.

En ce qui concerne les produits monooxygénés les équations (IX,2) conduisent au rapport :

$$\frac{Z_{MO}}{Z_O} = \frac{v_{MO}}{v_O} \exp \frac{E_{MO}-L}{RT}$$

IX,5

Dans le cas du platine à partir des valeurs de ΔH_{PtO}° (6) et de L (7) on peut calculer $E_{PtO}=88$ kcal/mole et estimer le rapport Z_{MO}/Z_O si on admet que les facteurs préexponentiels v_{MO} et v_O sont du même ordre de grandeur ; on obtient ainsi $Z_{MO}/Z_O \simeq 10^{-7}$ à 1500°K ce qui justifie le fait que l'on n'ait pas observé de monoxyde de platine expérimentalement. Dans le cas du rhénium on ne connaît pas E_{ReO} mais on peut l'estimer à 1/3 E_{ReO_3} soit environ 138 kcal/mole ou à $X(o)$ soit 127 kcal/mole. Ceci conduit à $E_{ReO}-L \simeq -55$ kcal/mole et à une vitesse de désorption de monoxyde négligeable devant la vitesse d'atomisation ce qui est conforme à nos résultats expérimentaux.

Considérons maintenant l'ensemble des métaux de transition. Le tableau (IX,1) regroupe les résultats de la littérature concernant L et E_{MO} (7). (Nous nous sommes limités aux valeurs généralement bien établies).

TABLEAU IX,1

Groupes	3						4	5	6	7	8			1	2
Elément	Sc						Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
L kcal/atome	81						112	122	92	67	98	94	90	80	31
E_{MO} kcal/mole	160						156	147	101	96	98		97	80	<92
Elément	Y						Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
L kcal/atome	102						145	173	157	155	145	132	93	67	27
E_{MO} kcal/mole	167						181	180	116					27	≤88
Elément	La	Ce	Pr	Nd	..	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
L kcal/atome	99	96	85	77		95	168	187	200	185	160	155	135	87	15
E_{MO} kcal/mole	189	180	171	165		122		194	154	138*	118*		88		
Elément	Ac	Th	Pa	U											
L kcal/atome	92	136		126											
E_{MO} kcal/mole		196		179											

* En faisant l'hypothèse $E_{OsO} = \frac{1}{4} E_{OsO_4}$ et $E_{ReO} = \frac{1}{3} E_{ReO_3}$

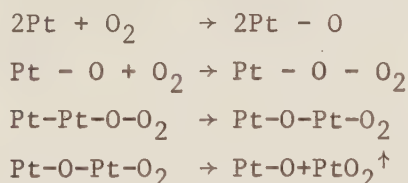
On voit qu'un certain nombre de cases restent vides. En effet, certains monoxydes ne sont pas connus, d'autres sont connus à l'état solide mais se décomposent à l'état gazeux. Cependant en utilisant les relations (IX,5) et moyennant certaines extrapolations sur les valeurs de E_{MO} inconnues, on voit que mis à part la première ligne de transition, la désorption à faible degré de recouvrement doit se faire sous forme de monoxyde pour les colonnes III, IV, V (y compris les lanthanides et les actinides) et sous forme d'oxygène atomique pour les colonnes suivantes (sauf sans doute pour la dernière colonne : Cd, Hg). En ce qui concerne la première ligne, la désorption doit se faire sous forme de monoxyde pour Sc, Ti, V, Cr, Mn, Zn et sous forme partagée pour Fe, Co, Ni, Cu. Ceci avait déjà été noté par ROVNER et coll. (8). Ainsi, dans la troisième série des métaux de transition, les résultats expérimentaux (5,8) montrent bien que la transition se fait entre le tantale et le tungstène.

En ce qui concerne les produits dioxygénés les équations (IX,2) conduisent au rapport :

$$\frac{Z_{MO_2}}{Z_{O_2}} = \frac{v_{MO_2}}{v_{O_2}} \exp \left[\frac{E_{MO_2} - L - D}{RT} \right] \quad \text{IX,6}$$

Par une méthode analogue à la précédente on peut estimer ce rapport dans le cas du platine ; si on suppose que les deux facteurs préexponentiels v_{PtO_2} et v_{O_2} sont du même ordre de grandeur, on obtient $Z_{PtO_2}/Z_{O_2} \approx 5.10^{-6}$ à $1500^\circ K$. Ceci vérifie une fois de plus nos résultats expérimentaux.

Dans le cas particulier du platine FRYBURG et alii (9) ont proposé un mécanisme d'oxydation différent du nôtre :



Celui-ci n'est absolument pas incompatible avec le nôtre. En effet, il résulte de l'interprétation d'expériences effectuées à très haute pression (de l'ordre du torr) c'est à dire quand le degré de recouvrement est voisin de l'unité ; dans ce cas on peut imaginer une adsorption moléculaire en deuxième "couche" conduisant à la formation d'oxyde suivant le mécanisme proposé. Pour notre part nous nous sommes placés de façon délibérée dans un domaine de pression beaucoup plus faible et les mécanismes réactionnels proposés ne peuvent s'appliquer qu'à ce cas particulier plus simple.

Au chapitre précédent, nous avons vu que c'est la vitesse de désorption d'oxygène moléculaire qui devient négligeable devant la vitesse de formation de dioxyde dans le cas du rhénium. Dans le cas des

composés dioxygénés la transition oxyde $\rightarrow$ oxygène moléculaire se fait donc au niveau de cet élément et non plus entre le tantale et le tungstène. Toutefois, il faut se souvenir que dans le cas du rhénium, ces deux composés (O_2 et ReO_2) se désorbent avec des vitesses très faibles. On passe en fait directement de l'oxygène atomique au trioxyde ReO_3 . Ceci montre bien que des conclusions simples et générales ne peuvent être tirées que dans le cas des degrés de recouvrement faibles c'est à dire quand les composés monooxygénés seuls sont susceptibles de se désorber de la surface. Dès que le degré de recouvrement augmente, il faut appliquer les équations générales (IX,1) et (IX,2) à chaque cas particulier. Ceci nécessite la connaissance du rendement de choc $b(o)$, des différents facteurs préexponentiels et des différentes énergies. Un certain nombre de celles-ci sont données dans des tables de valeurs thermodynamiques ou peuvent être calculées à partir de celles-ci. Il n'en va pas de même pour les facteurs préexponentiels et le rendement de choc. Mais ces grandeurs peuvent être déterminées par désorption éclair. On peut de toute façon avoir une bonne idée des phénomènes en prenant la valeur 10^{28} pour tous les facteurs préexponentiels et la valeur 0,5 pour le rendement de choc $b(o)$.

4 - ASPECT THERMODYNAMIQUE DU MODELE ET RELATION AVEC LE MODELE DE STICKNEY (10)

41 - NOTRE MODELE

Les relations (IX,2) impliquent que soient vérifiées toutes les équations du type :

$$\frac{Z_{M_xO_y}^{y'}}{Z_{M_x'O_y'}^y} = \frac{v_{M_xO_y}^{y'}}{v_{M_x'O_y'}^y} \exp \left[- \frac{(yx' - x'y)L - y'E_{M_xO_y} + yE_{M_x'O_y'}}{RT} \right] \quad \text{IX,7}$$

C'est ce que nous avons fait dans le cas du rhénium, pour confirmer notre mécanisme, en portant sur un graphique $Z_{ReO_3}/Z_{O_2}^3$ en fonction de $1/T$.

Appliquons maintenant cette relation au cas d'un oxyde quelconque (elle est également valable pour l'oxygène atomique en faisant $x=0$ et $y=1$) et de l'oxygène moléculaire lui aussi susceptible de se désorber de la surface. On obtient :

$$\frac{Z_{M_xO_y}^2}{Z_{O_2}^y} = \frac{v_{M_xO_y}^2}{v_{O_2}^y} \exp \left[- \frac{2xL - 2E_{M_xO_y} + yD}{RT} \right] \quad \text{IX,8}$$

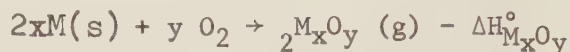
Rappelons que $E_{M_xO_y}$ représente la chaleur de la réaction :



on vérifie alors aisément que :

$$2xL - 2E_{M_xO_y} + yD = \Delta H_{M_xO_y}^\circ$$

$\Delta H_{M_xO_y}^\circ$ étant l'enthalpie de la réaction :

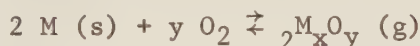


La relation (IX,8) devient alors :

$$\frac{z_{M_xO_y}^2}{z_{O_2}^y} = \frac{v_{M_xO_y}^2}{v_{O_2}^y} \exp \left[- \frac{\Delta H_{M_xO_y}^\circ}{RT} \right] \quad \text{IX,9}$$

(Notons que dans nos calculs, vu la précision de nos résultats expérimentaux, il n'est pas question de faire intervenir la variation de $\Delta H_{M_xO_y}^\circ$ avec la température).

Le rapport considéré est donc proportionnel à $\exp[-\Delta H_{M_xO_y}^\circ/RT]$ et on peut se demander s'il n'est pas proportionnel à $\exp[-\Delta G_{M_xO_y}^\circ/RT]$ ce qui signifierait que les produits se désorberaient de la surface selon les proportions de l'équilibre thermodynamique :



C'est ce qu'ont tenté de vérifier BATTY et STICKNEY (10).

(Notons que le calcul présenté ici a été ramené à l'oxygène moléculaire mais serait valable dans tous les cas ; le cas particulier développé ici présente l'avantage de conduire à $\Delta H_{M_xO_y}^\circ$, quantité tabulée dans de nombreux cas).

42 - MODELE DE STICKNEY (10)

L'hypothèse de départ est que les produits se désorbent de la surface dans les proportions de l'équilibre thermodynamique pour lequel doivent être vérifiées les relations :

$$K_{PM_xO_y} = \frac{p_{M_xO_y}^2}{p_{O_2}^y} \quad \text{IX,10}$$

La pression partielle p étant reliée à la vitesse d'évaporation par la formule :

$$z_{M_xO_y} = \frac{p_{M_xO_y} b_{M_xO_y}}{\sqrt{2\pi m_{M_xO_y} kT}}$$

on obtient :

$$K_{PM_xO_y} = \frac{z_{M_xO_y}^2 (2\pi m_{M_xO_y} kT) b_{O_2}^y}{z_{O_2}^y (2\pi m_{O_2} kT)^{y/2} b_{M_xO_y}^2} \quad \text{IX,11}$$

avec par hypothèse

$$b_{O_2}^y / b_{M_xO_y}^2 = 1$$

En fait, d'après ce modèle, tout se passe comme si on était

à l'équilibre en cellule de Knudsen, avec des flux incidents non seulement d'oxygène moléculaire mais aussi d'oxygène atomique et d'oxydes et des flux désorbés qui correspondent à nos vitesses de réaction. Tous ces gaz seraient à la température du filament. Donc en supprimant les flux incidents d'oxygène atomique et d'oxydes et en envoyant l'oxygène moléculaire à la température ambiante au lieu de la température du métal, on ne perturberait pas l'équilibre en ce qui concerne les flux désorbés si les quantités apportées restent identiques.

Si n produits (y compris l'oxygène moléculaire) sont susceptibles de se désorber de la surface, on a ainsi $(n-1)$ relations du type (IX,11) qui associées à un bilan de matière analogue à (IX,1) permettent de calculer toutes les vitesses de désorption moyennant la connaissance des constantes d'équilibre $K_{PM_xO_y}$.

STICKNEY et coll. (10) ont ainsi pu vérifier le bien fondé de leurs hypothèses sur les systèmes W-O₂ et Mo-O₂ pour lesquels existaient à la fois des résultats expérimentaux (5) et des données thermodynamiques. Par contre, dans le cas du rhénium ne disposant pas de données thermodynamiques, ils ont utilisé nos résultats expérimentaux pour les recalculer en supposant a priori que leur modèle était valable (11). En fait le domaine de température utilisable (correspondant à la zone où l'on a à la fois des résultats d'atomisation et d'oxydation) étant assez restreint ils ont préféré n'utiliser nos résultats que pour déterminer K_{PReO_3} , et déterminer $\Delta[(G^\circ - H^\circ_{298})/T]$ par les méthodes de la thermodynamique statistique moyennant certaines hypothèses sur la structure de ReO₃. Dans ces conditions ils ont pu déterminer $\Delta H^\circ_{ReO_3}$ en utilisant la relation:

$$\frac{\Delta H^\circ_{f298}}{T} = -R \log K_p - \Delta \left[\frac{G^\circ - H^\circ_{298}}{T} \right]$$

cela les conduit à $E_{ReO_3} = 441 \pm 15$ kcal/mole. Il existe, certes, une plage commune entre leurs valeurs et les nôtres 415 ± 15 kcal/mole. Elle se situe entre 426 et 430 kcal/mole. Mais ces valeurs conduiraient à un facteur préexponentiel d'oxydation de l'ordre de $\nu_{ReO_3} n_s^3 \approx 10^{25} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ce qui est très faible et difficilement interprétable. C'est pourquoi nous pensons que notre valeur est plus proche de la réalité.

43 - COMPARAISON DES DEUX MODELES

La constante d'équilibre $K_{PM_xO_y}$ peut s'écrire :

$$K_{PM_xO_y} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_{M_xO_y}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta S^\circ_{M_xO_y}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ_{M_xO_y}}{RT}\right) \quad \text{IX,12}$$

La relation (IX,11) devient alors :

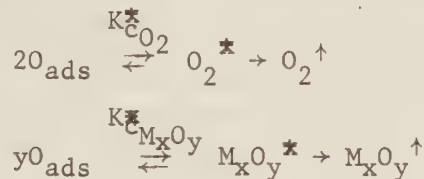
$$\frac{Z_{M_xO_y}^2}{Z_{O_2}^y} = \frac{(2\pi m_{O_2} kT)^{y/2}}{(2\pi m_{M_xO_y} kT)} \exp\left(-\frac{\Delta S^\circ_{M_xO_y}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ_{M_xO_y}}{RT}\right) \quad \text{IX,13}$$

En identifiant les relations (IX,9) et (IX,13) on obtient :

$$\frac{v_{M_xO_y}^2}{v_{O_2}^y} = \frac{(2\pi m_{O_2} kT)^{y/2}}{(2\pi m_{M_xO_y} kT)} \exp \left(-\frac{\Delta S_{M_xO_y}^\circ}{R} \right) \quad \text{IX,14}$$

Cette dernière relation montre que selon le modèle de STICKNEY (10) le rapport considéré entre les facteurs préexponentiels de désorption de deux produits est très simplement lié à l'entropie correspondant à l'équilibre thermodynamique entre ces deux produits. Le terme en $(2\pi mkT)$ ne rend compte que du fait qu'on travaille en flux de particules et non en pressions partielles.

On peut aisément retrouver la relation (IX,14) moyennant certaines hypothèses, à l'aide du formalisme de la théorie du complexe activé (12,13). Suivant cette théorie les réactifs (ici l'oxygène atomique adsorbé) sont en équilibre thermodynamique avec un complexe activé qui peut donner les produits de réaction (ici l'oxygène atomique, l'oxygène moléculaire et les oxydes) de manière irréversible. Dans le cas des désorptions d'oxygène moléculaire et d'oxydes considérées ici on a donc respectivement :



où les produits marqués d'une astérisque sont les complexes de transition et les constantes K_C^* les constantes d'équilibre ramenées aux concentrations superficielles d'oxygène adsorbé et de complexe (et non aux pressions partielles).

Avec ces notations, on peut écrire :

$$\begin{aligned} K_{C_{O_2}}^* &= \frac{n_{O_2}^*}{n^2} = \frac{F_{O_2}^*}{F_{O_{ads}}^2} \exp \left(-\frac{2\chi-D}{RT} \right) \\ K_{C_{M_xO_y}}^* &= \frac{n_{M_xO_y}^*}{n^y} = \frac{F_{M_xO_y}^*}{F_{O_{ads}}^y} \exp \left(-\frac{y\chi+xL-E_{M_xO_y}}{RT} \right) \end{aligned} \quad \text{IX,15}$$

n étant une concentration superficielle et F une fonction de partition ramenée à l'unité de surface. Le terme compris dans l'exponentielle rend compte du fait que les énergies des différents corps ne sont pas repérées sur la même échelle mais avec comme niveau zéro pour chacune d'entre elles leur niveau énergétique le plus bas. L'expression des énergies est conforme à notre modèle c'est à dire qu'elle rend compte du fait que l'adsorption n'est pas activée, donc que le passage de l'énergie initiale à l'énergie finale se fait de manière monotone.

Dans le formalisme de la théorie du complexe activé on extrait de la fonction de partition du complexe le terme de vibration qui va conduire à la rupture de ce complexe et à la formation des produits :

$$F^* = F \frac{kT}{h\nu}$$

F^* étant la fonction de partition du complexe modifiée, k la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, T la température et ν la fréquence de la vibration considérée. On peut alors écrire :

$$K_{CO_2}^* = \frac{n_{O_2}^*}{n^2} = \frac{kT}{h\nu_{O_2}^*} \frac{F_{O_2}^*}{F_{O_{ads}}^2} \exp\left(-\frac{2X-D}{RT}\right) \quad IX,16$$

$$K_{CM_{xO_y}}^* = \frac{n_{M_{xO_y}}^*}{n^y} = \frac{kT}{h\nu_{M_{xO_y}}^*} \frac{F_{M_{xO_y}}^*}{F_{O_{ads}}^y} \exp\left(-\frac{yX+xL-E_{M_{xO_y}}}{RT}\right) \quad IX,16$$

La vitesse de réaction égale à νn^* dans le formalisme de la théorie du complexe activé devient donc dans notre cas particulier :

$$Z_{O_2} = \frac{kT}{h} \frac{F_{O_2}^*}{F_{O_{ads}}^2} n^2 \exp\left(-\frac{2X-D}{RT}\right) \quad IX,17$$

$$Z_{M_{xO_y}} = \frac{kT}{h} \frac{F_{M_{xO_y}}^*}{F_{O_{ads}}^y} n^y \exp\left(-\frac{yX+xL-E_{M_{xO_y}}}{RT}\right) \quad IX,17$$

Si on suppose que le complexe activé de surface est identique à une molécule gazeuse qui aurait perdu un degré de liberté de translation, on peut écrire :

$$F_{O_2}^* = \frac{hF_{O_2}}{\sqrt{2\pi m_{O_2} kT}} \quad IX,18$$

$$F_{M_{xO_y}}^* = \frac{hF_{M_{xO_y}}}{\sqrt{2\pi m_{M_{xO_y}} kT}} \quad IX,18$$

F_{O_2} et $F_{M_{xO_y}}$ étant les fonctions de partition, ramenées à l'unité de volume, de l'oxygène moléculaire et de l'oxyde gazeux. En effet les termes de translation de la fonction de partition sont égaux à $\sqrt{2\pi mkT}/h$ pour chaque degré de liberté.

Les vitesses de réaction peuvent alors s'écrire :

$$Z_{O_2} = \frac{kT}{\sqrt{2\pi m_{O_2} kT}} \frac{F_{O_2}}{F_{O_{ads}}^2} n^2 \exp\left(-\frac{2X-D}{RT}\right)$$

$$Z_{M_{xO_y}} = \frac{kT}{\sqrt{2\pi m_{M_{xO_y}} kT}} \frac{F_{M_{xO_y}}}{F_{O_{ads}}^y} n^y \exp\left[-\frac{yX+xL-E_{M_{xO_y}}}{RT}\right]$$

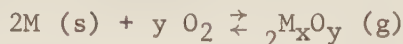
Soit le rapport :

$$\frac{Z_{M_xO_y}^2}{Z_{O_2}^y} = (kT)^{2-y} \frac{(2\pi m_{O_2} kT)^{y/2}}{2\pi m_{M_xO_y} kT} \frac{F_{M_xO_y}^2}{F_{O_2}^y} \exp \left[- \frac{2xL - 2E_{M_xO_y} + yD}{RT} \right]$$

ou

$$\frac{Z_{M_xO_y}^2}{Z_{O_2}^y} = (kT)^{2-y} \frac{(2\pi m_{O_2} kT)^{y/2}}{(2\pi m_{M_xO_y} kT)} K_{C_{M_xO_y}} \quad \text{IX, 19}$$

$K_{C_{M_xO_y}}$ étant la constante d'équilibre ramenée aux concentrations de :



Or, pour cet équilibre, on a :

$$K_{P_{M_xO_y}} = K_{C_{M_xO_y}} (kT)^{2-y} \quad \text{IX, 20}$$

Soit :

$$\frac{Z_{M_xO_y}^2}{Z_{O_2}^y} = \frac{(2\pi m_{O_2} kT)^{y/2}}{(2\pi m_{M_xO_y} kT)} K_{P_{M_xO_y}} = \frac{(2\pi m_{O_2} kT)^{y/2}}{(2\pi m_{M_xO_y} kT)} \exp \left[\frac{\Delta S_{M_xO_y}^\circ}{R} \right] \exp \left[- \frac{\Delta H_{M_xO_y}^\circ}{RT} \right]$$

Ceci nous ramène bien à l'identité (IX, 14) :

$$\frac{v_{M_xO_y}^2}{v_{O_2}^y} = \frac{(2\pi m_{O_2} kT)^{y/2}}{(2\pi m_{M_xO_y} kT)} \exp \left(- \frac{\Delta S_{M_xO_y}^\circ}{R} \right)$$

Le formalisme de la théorie du complexe activé nous permet donc de retrouver les équations du modèle de STICKNEY (10) à condition d'admettre que le complexe de transition se comporte comme une molécule gazeuse ayant perdu un degré de liberté de translation.

Comme application, on peut calculer l'entropie de la réaction :



à partir de nos valeurs expérimentales v_O et v_{O_2} obtenues sur le platine ; on obtient ainsi $\Delta S_0^\circ = 39$ cal/mole°K au lieu de la valeur 32 cal/mole °K (14) ce qui correspond à un bon ordre de grandeur.

5 - ASPECT ELECTRONIQUE DU MODELE

Si on considère la troisième série des métaux de transition, on constate qu'à faible degré de recouvrement il se produit une désorption de monoxyde pour les groupes III, IV, V et une désorption d'oxygène atomique pour les groupes VI, VII, VIII. Il vient donc immédiatement à l'esprit une corrélation entre cette propriété et le taux de remplissage de la bande d du métal.

Selon FRIEDEL, la cohésion des métaux de transition est due à l'interaction des électrons d : la bande d est constituée de deux parties, "liante" et "antiliante", avec place pour cinq électrons chacune (15) (sans bande interdite entre ces deux parties). Ainsi le tungstène occupe une position médiane dans sa série, avec la partie liante à peu près pleine, et la partie antiliante vide ce qui conduit à la cohésion maximale (chaleur de sublimation et température de fusion les plus élevées).

Comme suggéré par WACH (16), le nombre d'électrons d assurant les liaisons interatomiques superficielles sera diminué s'il se forme des liaisons semipolaires $M \rightarrow O$ lors de l'adsorption de l'oxygène. Il en résulte (16) que pour les métaux des groupes III, IV, V l'adsorption conduira à une diminution de cohésion superficielle (car on diminue la population de la partie liante de la bande d) et donc à une désorption d'oxygène combiné aux atomes métalliques sous forme de monoxyde. Quant aux métaux des groupes VII et VIII, l'adsorption conduit au contraire au renforcement des liaisons interatomiques (car on diminue la population de la partie antiliante de la bande) et donc à une désorption de l'oxygène atomique. Cette interprétation est satisfaisante pour les troisième et deuxième séries de transition. Dans le cas de la première série, nous avons vu qu'il n'existe pas de transition nette et que celle-ci est décalée des groupes V, VI aux groupes VII, VIII. Parallèlement, on constate que l'énergie de cohésion n'est pas non plus maximale pour le chrome (figure IX,1) qui a une bande d demi pleine. Ces deux phénomènes sont sans doute liés entre eux.

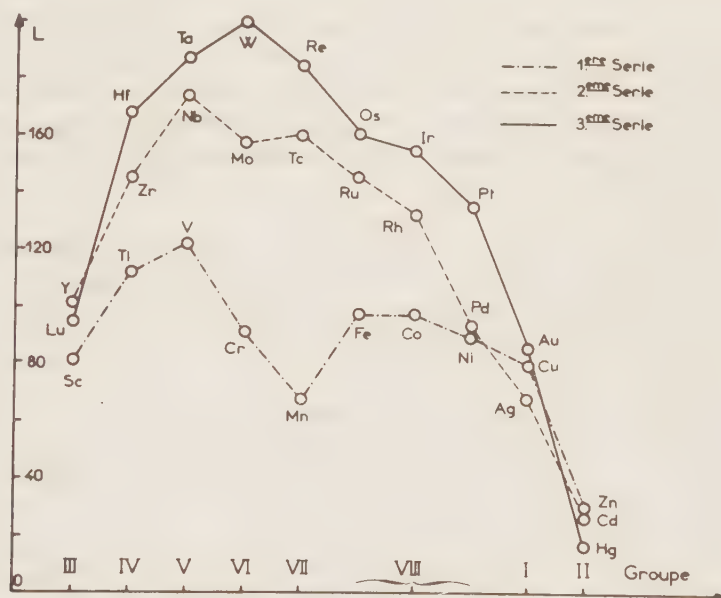


Figure IX,1 - Chaleur de sublimation en fonction du numéro atomique pour les trois séries de métaux de transition

Quand le degré de recouvrement devient plus important, on observe une désorption d'oxydes même pour les métaux des groupes VI et VII des deuxième et troisième séries (Mo, W, Re). Il faut donc que celle-ci se forme à partir de sites actifs plus pauvres en électrons d. C'est vraisemblablement le cas pour les marches et les crans (17). Nous arrivons donc à une conclusion analogue à celle obtenue dans le cas de l'étude du rhénium : les oxydes doivent se former à partir des marches ou des crans du réseau cristallin.

Nous ne pouvons pas pousser plus avant cette étude à cause de l'état actuel des connaissances en ce domaine. Nous noterons toutefois les correspondances entre l'aspect électronique et l'aspect macroscopique de ces réactions.

6 - APPLICATION A D'AUTRES METAUX

61 - TUNGSTENE

Les interactions de l'oxygène sous basse pression avec le tungstène à haute température ont été étudiées expérimentalement par SCHISSEL et TRULSON (5) à l'aide d'une technique voisine de la nôtre. Leurs résultats ressemblent qualitativement à ceux que nous avons obtenus sur rhénium avec toutefois de l'oxyde WO_2 (entre WO_3 et l'oxygène atomique) en quantités beaucoup plus importantes que ReO_2 et l'apparition de polyoxydes (W_2O_6 et W_3O_9) dans la zone de basse température.

On peut remarquer immédiatement que STICKNEY (10) ayant vérifié ses hypothèses sur cet exemple, notre modèle doit rendre compte également des résultats (à cause de l'analogie entre les deux modèles). Il nous a paru cependant intéressant d'utiliser notre méthode pour comparer les valeurs des énergies obtenues ainsi à celles recalculées à partir des tables de JANAF (14).

Sur la figure (IX,2) nous avons donc tracé (à partir des résultats de SCHISSEL et TRULSON (5)) les rapports suivants : (ceci n'est fait qu'à une seule pression, on ne peut donc pas vérifier que ces résultats sont indépendants de la pression).

$$\begin{aligned}
 & - \frac{Z_{WO_2}}{Z_O^2} \text{ vs } \frac{1}{T} \text{ qui nous donne} \\
 & \qquad \qquad \qquad E_{WO_2-L} \simeq 120 \text{ kcal/mole soit } E_{WO_2} \simeq 320 \text{ kcal/mole} \\
 & - \frac{Z_{WO_3}}{Z_O^3} \text{ vs } \frac{1}{T} \text{ qui nous donne} \\
 & \qquad \qquad \qquad E_{WO_3-L} \simeq 250 \text{ kcal/mole soit } E_{WO_3} \simeq 450 \text{ kcal/mole} \\
 & - \frac{Z_{W_2O_6}}{Z_{WO_3}^2} \text{ vs } \frac{1}{T} \text{ qui nous donne} \\
 & \qquad \qquad \qquad E_{W_2O_6} - 2E_{WO_3} \simeq 115 \text{ kcal/mole soit } E_{W_2O_6} \simeq 1015 \text{ kcal/mole}
 \end{aligned}$$

Figure IX,2 - Tracés de différents rapports (origine arbitraire) de vitesse de désorption (interactions oxygène-tungstène) en fonction de $1/T$ à partir des résultats expérimentaux de SCHISSEL et TRULSON (5)



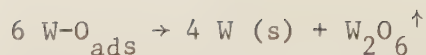
Ces valeurs sont comparées à celles des tables de JANAF dans le tableau suivant :

TABLEAU IX,2

	Présent travail	JANAF
E_{WO_2}	320 kcal/mole	299 kcal/mole
E_{WO_3}	450 kcal/mole	445 kcal/mole
$E_{W_2O_6}$	1015 kcal/mole	1029 kcal/mole

qui montre que les erreurs sont inférieures à 10 %. En fait si on trace $Z_{WO_3}^2/Z_{WO_2}^3$ vs $1/T$, on obtient $2E_{WO_3}-3E_{WO_2}+L=120$ kcal/mole. Cette valeur recalculée à partir du tableau précédent est 140 kcal/mole ce qui donne une idée plus juste des erreurs commises. Ces erreurs, importantes, sont dues en fait au manque de précision des figures à notre disposition dans les publications.

Toutefois, on peut conclure que notre modèle est bien compatible avec les résultats expérimentaux de SCHISSEL et TRULSON (5). Ceci est particulièrement remarquable dans le cas de W_2O_6 . En effet notre modèle dans ce cas peut s'écrire :



ce qui fait appel à 6 partenaires. Il est évident qu'en fait la réaction doit se faire en plusieurs étapes, mais d'un point de vue cinétique tout se passe comme si on avait la seule réaction écrite ci-dessus. Ceci est beaucoup moins étonnant qu'en phase gazeuse où un choc entre six particules ne pourrait en aucun cas être envisagé. En effet, ici nous sommes à des degrés de recouvrement voisins de l'unité et tous les partenaires sont présents sur des sites voisins.

Pour interpréter leurs résultats, SCHISSEL et TRULSON (5) avaient quant à eux introduit deux états d'adsorption de l'oxygène car ils ne pouvaient rendre compte des résultats à l'aide d'un seul état d'adsorption à énergie constante. Or, des manipulations de désorption éclair (18) exploitées par BATTY et STICKNEY (19) montrent que l'énergie de liaison décroît de 141 kcal/mole à 115 kcal/mole environ. Dans ces conditions, il n'est plus nécessaire de faire appel à un second état d'adsorption pour interpréter les résultats.

Notons toutefois que LINTZ et alii (20) interprètent leurs résultats expérimentaux de réflexion d'un faisceau de gaz rare sur un ruban de tungstène partiellement recouvert en oxygène, à l'aide d'un mécanisme à deux états analogue à celui de SCHISSEL et TRULSON (5). Mais il s'agit là de mesures indirectes qui nécessitent un modèle supplémentaire pour recalculer le coefficient de réflexion spéculaire à partir du degré de recouvrement de la surface. Seule une meilleure connaissance (tant énergétique que géométrique) de la surface elle-même permettra donc de trancher entre les deux hypothèses.

C'est d'ailleurs à cause de ce manque de connaissance que pour rendre compte de nos résultats, nous avons délibérément utilisé, sans les interpréter, les valeurs $\chi(\theta)$ déterminées en désorption éclair.

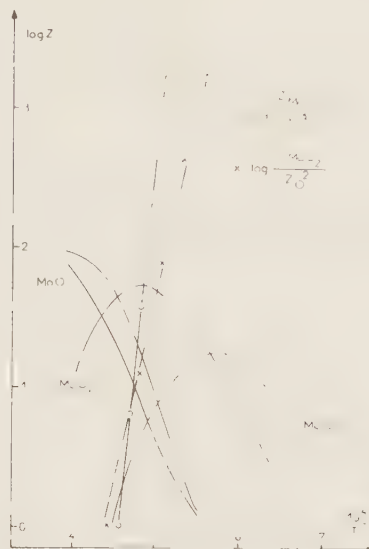
62 - MOLYBDENE

Les résultats expérimentaux obtenus sur ce métal sont comparables à ceux obtenus sur tungstène. Nous ne reprendrons donc pas une discussion analogue. Nous nous bornerons à comparer les énergies obtenues par notre méthode à celles de la littérature (21). Nous avons utilisé les résultats expérimentaux de STEELE (22) (figure IX,3) pour lesquels nous avons tracé $\log(Z_{\text{MoO}_3}/Z_0^3)$ et $\log(Z_{\text{MoO}_2}/Z_0^2)$ vs $1/T$ qui nous conduisent aux valeurs $E_{\text{MoO}_3} \simeq 430$ kcal/mole et $E_{\text{MoO}_2} \simeq 275$ kcal/mole comparables aux valeurs de la littérature respectivement égales à 413 et 263 kcal/mole (21).

Notons que l'oxyde MoO se prête beaucoup moins bien à ces calculs. En effet si à partir des résultats de STEELE, on trace Z_{MoO}/Z_0 vs $1/T$, on n'obtient pas une droite. Ceci est dû au fait que les valeurs E_{MoO} et L sont relativement proches (116 et 157 kcal/mole (7) comparées

par exemple au cas de E_{MoO_3} et L : 413 et 157 kcal/mole (21)). On obtient donc un nombre petit par soustraction de deux grands. Il faudrait alors des résultats expérimentaux extrêmement précis pour obtenir une valeur significative ; ceci n'est pas le cas dans ce type de manipulations.

Figure IX,3 - Tracés de différents rapports de vitesse de désorption (interactions oxygène-molybdène) en fonction de $1/T$ à partir des résultats expérimentaux de STEELE (21) (origine arbitraire)



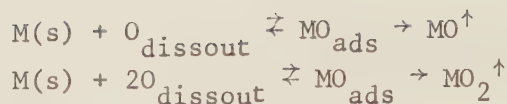
63 - TANTALE ET NIOBIUM

Ces systèmes ont été étudiés par ROVNER et alii (8). Nous rappellerons brièvement leurs résultats et leurs conclusions uniquement pour montrer que celles-ci entrent bien dans le cadre de notre modèle. On observe essentiellement deux oxydes : TaO_2 (ou NbO_2) dont la vitesse de formation passe par un maximum quand la température augmente, puis TaO (ou NbO) dont la vitesse de formation tend vers un palier. On vérifie bien que dans le cas du Tantale et du Niobium, qui font partie du groupe V, il y a oxydation et non atomisation à faible degré de recouvrement.

Il existe cependant un phénomène supplémentaire par rapport aux métaux étudiés précédemment : il s'agit de la dissolution de l'oxygène dans le métal. En régime dynamique stationnaire, on a alors l'équilibre supplémentaire :



Dans ces conditions ROVNER et alii ont proposé le mécanisme réactionnel suivant :



Ceci se traduit par les équations :

$$\begin{aligned} Z_{\text{MO}} &= k_{\text{MO}} c \\ \text{et} \quad Z_{\text{MO}_2} &= k_{\text{MO}_2} c^2 \end{aligned} \quad \text{IX,21}$$

où k est une constante de vitesse et c la concentration de l'oxygène dissout.

En éliminant cette concentration c , on trouve un rapport $Z_{\text{MO}_2}/Z_{\text{MO}}^2$ analogue au rapport (IX,7) qui tracé en fonction de $1/T$ donne des énergies $E_{\text{MO}_2} + L - 2E_{\text{MO}}$ respectivement égales à 128 et 148 kcal/mole alors que des considérations thermodynamiques donnent 131 et 145 kcal/mole.

Par ailleurs ces auteurs ont montré que les deux droites obtenues étaient les mêmes pour des pressions variant dans une gamme de trois puissances de 10. Il est donc bien vérifié dans ce cas que le rapport des vitesses $Z_{\text{MO}_2}/Z_{\text{MO}}^2$ est d'ordre zéro par rapport à la pression.

On constate donc à ce niveau que les deux formalismes conduisent au même résultat. Ceci était prévisible à cause de l'équilibre : $\text{O}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{O}_{\text{dissout}}$. Les résultats obtenus en régime dynamique stationnaire ne permettent donc pas de trancher entre leur modèle et le nôtre. Toutefois notre modèle implique une vitesse de migration superficielle de l'oxygène grande devant la vitesse de désorption ce qui est une hypothèse plausible (§ 23) ; par contre dans le formalisme de ROVNER et alii c'est la vitesse de diffusion en volume qui doit être grande devant la vitesse de désorption. Ceci est une hypothèse beaucoup plus discutable et en tout état de cause la vitesse de diffusion superficielle doit être grande devant la vitesse de diffusion volumique. Ceci implique qu'une fois l'équilibre entre l'oxygène adsorbé et l'oxygène dissout réalisé tout se passe comme si la réaction était purement superficielle ; on peut donc appliquer notre formalisme sans modifications. Ceci est susceptible d'être généralisé à d'autres métaux pouvant dissoudre de grandes quantités d'oxygène.

En conclusion de ce chapitre, nous constatons que le modèle proposé est compatible non seulement avec nos propres résultats mais également avec les résultats obtenus par d'autres auteurs qui utilisent des techniques de mesure directes comparables aux nôtres.

Par contre, certains résultats obtenus par des méthodes indirectes restent en désaccord avec les nôtres et ce désaccord ne pourra être levé que par une meilleure connaissance de la surface elle-même.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 EHRHARDT J.J. - Thèse 3ème cycle, Nancy (1969)
- 2 SACHTLER W.M.H. - Catalysis Reviews 4, 27 (1970)
- 3 MADEY T.E. et YATES J.T.Jr - Surface Science 11, 327 (1968)
- 4 EHRLICH G. - J. Chem. Phys. 31, 1111 (1959)
- 5 SCHISSEL P.O. et TRULSON O.C. - J. Chem. Phys. 43, 737 (1965)
- 6 NORMAN J.H., STALEY H.G. et BELL W.E. - J. Phys. Chem. 71, 3686 (1967)
- 7 VEDENEYEV V.I., GURVICH L.V., KONDRAT'YEV V.N., MEDVEDEV V.A. et FRANKEVICH Ye.L. - Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities, Edwards Arnolds Publ., London (1966)
- 8 ROVNER L.H., DROWART A., DEGREVE F. et DROWART J. - Final Report, AF 61 (052) 700
- 9 FRYBURG G.C. et PETRUS H.M. - J. Electrochem. Soc. 108, 496 (1961)
- 10 BATTY J.C. et STICKNEY R.E. - J. Chem. Phys. 51, 4475 (1969)
- 11 FRANKLIN J.E. et STICKNEY R.E. - soumis pour publication au journal "High Temperature Science"
- 12 GLASSTONE S., LAIDLEY K. et EYRING H. - The theory of rate processes, Mc Graw Hill, New-York (1941)
- 13 EYRING H., HENDERSON D., STOVER B. et EYRING E. - Statistical mechanics and dynamics, Wiley, New-York (1964)
- 14 JANAF - Tables of Thermochemical Data (D.R. Stull, ed.) et additifs 1966, 1967 et 1968, Dow Chemical Co., Michigan (1965)
- 15 FRIEDEL J. - The Physics of Metals I Electrons (ed. J.M. Ziman) p. 340, Cambridge University Press (1969)
- 16 WACH J. - Thèse, Nancy, à paraître
- 17 SMOLUCHOWSKI R. - Phys. Rev. 60, 661 (1941)
- 18 PTUSHINSKII Yu.G. et CHUIKOV B.A. - Surface Science 7, 90 (1967)

- 19 BATTY J.C. et STICKNEY R.E. - J. Chem. Phys. 51, 4485 (1969)
- 20 LINTZ H.G., PENTENERO A. et LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 67, 487 (1970)
- 21 DE MARIA G., BURNS R.P., DROWART J. et INGRAM M.G. - J. Chem. Phys. 32, 1373 (1960)
- 22 STEELE W.C. - Tech. Report AFML-TR-65-343, Part III (1968)

CHAPITRE X

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au début de ce travail, nous nous proposons de déterminer les mécanismes réactionnels intervenant lors de l'interaction des métaux de transition à haute température avec l'oxygène sous basse pression. La démarche logique que nous avons adoptée pour cette étude se compose de deux étapes : la première analytique et la seconde synthétique, et ceci aussi bien pour le choix des métaux que pour l'étude particulière de chacun d'eux. Ainsi par des artifices expérimentaux (mesure des vitesses d'adsorption à la température ambiante, expériences de désorption éclair ou de régime dynamique stationnaire dans des conditions particulières, par exemple à très faible degré de recouvrement de la surface) nous avons d'abord pu isoler la plupart des étapes élémentaires de réaction et en mesurer les paramètres cinétiques (rendement de choc, énergie d'activation, facteur préexponentiel). La combinaison de ces différents processus élémentaires nous a permis de retrouver ensuite par le calcul, l'ensemble des résultats expérimentaux observés en régime dynamique stationnaire à haute température après avoir ajusté par optimisation les paramètres cinétiques (dans le domaine d'erreur estimé).

De même, en ce qui concerne le choix des métaux, nous avons étudié en premier lieu, le platine car il ne conduit à aucune réaction d'oxydation dans nos conditions. Nous avons pu ainsi utiliser notre méthode pour déterminer le mécanisme réactionnel conduisant à l'atomisation de l'oxygène. Puis nous avons abordé l'étude du rhénium pour lequel un seul oxyde ReO_3 , est formé en quantités importantes. Ceci nous a conduit au mécanisme d'oxydation. Nous avons enfin montré que l'ensemble de ces mécanismes d'interaction permettaient de rendre compte des résultats d'autres auteurs concernant des cas plus complexes (tungstène et molybdène) ou des cas conduisant à des résultats essentiellement différents (Niobium et Tantale pour lesquels on observe une formation de monoxyde et non d'oxygène atomique à faible degré de recouvrement de la surface).

On peut à ce niveau, se demander sur quels nouveaux métaux il faudrait mettre cette théorie à l'épreuve pour la confirmer pleinement. Plaçons-nous tout d'abord dans le domaine des très faibles degrés de recouvrement, soit des très hautes températures pour lequel, suivant

les valeurs de E_{MO} et L , on observe une désorption de monoxyde ou d'oxygène atomique. Il est donc particulièrement intéressant d'étudier les métaux situés dans le tableau de Mendeleiev à des endroits où se fait la transition monoxyde $\rightarrow$ oxygène atomique. Pour les deuxième et troisième séries de transition, il s'agit de : Nb, Mo, Ta, W qui ont déjà été étudiés. Il reste la première série où la transition se fait entre le manganèse et le fer bien que pour ce métal et les suivants (Co, Ni, Cu) l'écart entre E_{MO} et L soit faible ; la désorption doit donc se faire à la fois sous forme de monoxyde et d'oxygène atomique. Par suite, l'étude de ces métaux présenterait également le plus grand intérêt. Malheureusement d'un point de vue pratique leur étude est beaucoup plus complexe. Tout d'abord ces métaux ont des points de fusion beaucoup plus bas que les précédents (W, Mo, Re, ...) ce qui limite l'étude expérimentale à une zone de température où les vitesses de réaction sont faibles donc difficilement mesurables. Par ailleurs, dans ces métaux la solubilité de l'oxygène est souvent importante ce qui complique d'une part l'étude expérimentale (le régime dynamique stationnaire est très long à s'établir) et d'autre part les interprétations théoriques car il faut tenir compte de l'équilibre entre l'oxygène dissout et l'oxygène adsorbé.

Si on se place maintenant à degrés de recouvrement plus forts, on a constaté précédemment une diminution de la vitesse d'oxydation quand on se déplace vers la droite du tableau périodique des éléments. Ainsi l'osmium serait intéressant à étudier car dans ce cas contrairement au rhénium son voisin, c'est la vitesse de désorption d'oxygène moléculaire qui l'emporterait sur la vitesse de formation de dioxyde. Ceci n'est avancé que moyennant certaines hypothèses en particulier $OsO_2 = 1/2 OsO_4$. Par contre à très fort degré de recouvrement, il pourrait subsister une formation de OsO_4 . L'osmium présente également un avantage du point de vue pratique : son point de fusion est très élevé (3300°K environ) ; c'est même le seul métal de point de fusion supérieur à 2800°K qui n'ait pas encore été étudié par ces méthodes.

Il nous reste à considérer les avantages (ou les désavantages) de notre modèle par rapport aux autres théories présentées par différents auteurs. Considérons tout d'abord le modèle de STICKNEY, purement phénoménologique. Il présente un avantage sur le nôtre en ce qui concerne la prévision des réactions. En effet les deux modèles se rejoignent pour l'énergie d'activation mais nos facteurs préexponentiels généralement mal connus sont remplacés par des variations d'entropie souvent tabulées. Par contre, notre modèle pourrait être adapté dans de nombreux cas où ses hypothèses (comme les nôtres d'ailleurs dans ce mémoire) ne seraient plus vérifiées. Il n'en va pas de même pour le sien. En particulier, si l'adsorption d'un quelconque des produits de réaction était activée, il nous suffirait d'ajouter l'énergie d'activation d'adsorption à l'énergie déterminée précédemment pour obtenir l'énergie d'activation de désorption vraie. Par contre, l'équilibre thermodynamique serait rompu et son modèle ne serait plus applicable.

A l'autre extrême, il existe toutes les théories fondamentales se plaçant dans le cadre de la mécanique quantique et de la thermodynamique statistique qui devraient permettre de prévoir directement les différents paramètres cinétiques (rendement de choc, facteurs préexponentiels, ...). A l'heure actuelle ces théories sont trop peu avancées pour pouvoir leur relier directement nos résultats expérimentaux mais inversement ces résultats, obtenus dans des conditions de surface propre, peuvent permettre aux théoriciens de faire progresser leurs études.

NOMENCLATURE

Nota : certaines lettres représentent des grandeurs différentes quand il ne peut y avoir ambiguïté dans le texte.

A	potentiel d'ionisation
A	aire efficace de pompage
a	ordre cinétique
b	rendement de choc
c	concentration de l'oxygène dissout dans le métal
D	énergie de dissociation de la molécule d'oxygène
E	énergie d'activation
E	énergie de formation d'un oxyde à partir des éléments atomiques gazeux
F	fonction de partition ramenée à l'unité de surface ou de volume
G	enthalpie libre
H	enthalpie
h	constante de Planck
I	moment d'inertie
I	intensité d'un signal quelconque (mesurée au spectromètre de masse)
i	courant d'émission électronique
K _p	constante d'équilibre ramenée aux pressions partielles
K _c	constante d'équilibre ramenée aux concentrations
K	constante de proportionalité
k	constante de Boltzmann
k	constante de vitesse
L	chaleur latente de sublimation du métal

M	masse molaire
m	masse moléculaire
n	concentration atomique superficielle
n_s	nombre maximal de sites d'adsorption par cm^2
n_1	nombre maximal d'atomes d'oxygène désorbés par cm^2 de surface sous forme d'oxygène atomique
p	pression stationnaire (quand la nature de cette pression n'est pas précisée par un indice, il s'agit d'oxygène moléculaire)
Q	chaleur d'adsorption
R	constante des gaz parfaits
S	entropie
T	température du filament métallique (température de réaction)
T_g	température du gaz incident (température ambiante)
T_i	température isocinétique
t	temps
V	énergie des électrons ionisants (source du spectromètre de masse)
V	volume du réacteur
$\bar{v}$	vitesse d'agitation thermique
x	coefficient stoechiométrique
y	coefficient stoechiométrique
Z	vitesse de réaction (avec en indice ads : vitesse d'adsorption, 0 vitesse d'atomisation, ReO_3 vitesse de formation de ReO_3 , ...)
α	pente de la droite X vs θ
α	facteur de symétrie
β	pente de la droite X vs n
γ	gain de la multiplicatrice d'électrons
ϵ_λ	pouvoir émissif monochromatique
θ	= n/n_s degré de recouvrement
θ_1	= n/n_1 degré de recouvrement modifié
λ	longueur d'onde
ν	facteur préexponentiel
ν	fréquence
Σ	aire du filament

σ	section efficace d'ionisation
τ	temps de manipulation
ϕ	potentiel de sortie
χ	énergie de liaison métal-oxygène adsorbé

NOM DE L'ETUDIANT : WEBER Bernard

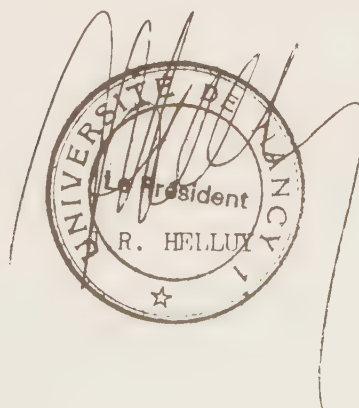
Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 22.11.71

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I



— Achevé d'imprimer le 3 Décembre 1971 à l'A.D.U. — 3, rue Sellier — 54 — NANCY

— Dépôt Légal n° 905 — U.E.R.-P.C.B. Editeur — 4ème trimestre 1971 —

